



**UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI**

**Facultatea ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR**  
**Departamentul Știința Materialelor Metalice, Metalurgie Fizică**

Nr. Decizie Senat \_\_\_\_\_ din \_\_\_\_\_

## **TEZĂ DE DOCTORAT**

*Contribuții la studiul interacțiunii hidrogenului cu compuși ai uraniului  
metalic sărăcit cu aplicabilitate în energetica nucleară*

*Contributions to the study of hydrogen interactions with uranium compounds  
for nuclear energy*

**Conducător de doctorat**

Prof. dr. ing. Ciucă Ion

**Doctorand**

Ing. Gruia (Deaconu) Mariaea

|                        |                                         |       |                                     |
|------------------------|-----------------------------------------|-------|-------------------------------------|
| Președinte             | Prof. dr. ing. Antoniac Vasile Iulian   | de la | Universitatea Politehnica București |
| Conducator de doctorat | Prof. dr. ing. Ciucă Ion                | de la | Universitatea Politehnica București |
| Referent               | Prof. dr. ing. Valeca Serban Constantin | de la | Universitatea din Pitești           |
| Referent               | Prof. dr. ing. Munteanu Corneliu        | de la | Universitatea Tehnică din Iași      |
| Referent               | Prof. dr. ing. Ghiban Brândușa          | de la | Universitatea Politehnica București |

București  
2017



**UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI**  
**Facultatea ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR**  
**Școala doctorală de ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR**

**CONTRIBUȚII LA STUDIUL INTERACȚIUNII HIDROGENULUI CU  
COMPUȘI AI URANIULUI METALIC SĂRĂCIT CU  
APLICABILITATE ÎN ENERGETICA NUCLEARĂ**

---

**Rezumatul tezei de doctorat**

**Conducător de doctorat**  
**Prof. Univ. Dr. Ing. CIUCA Ion**

**Student doctorand**  
**GRUIA DEACONU Mariea**

**BUCUREȘTI**  
2017

## CUPRINS

(paginația este cea din teza de doctorat)

|                                                                                                                                                                             |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>INTRODUCERE .....</b>                                                                                                                                                    | <b>1</b>   |
| <b>1. CAPITOLUL I – NOȚIUNI FUNDAMENTALE PRIVIND STOCAREA IZOTOPIILOR DE HIDROGEN .....</b>                                                                                 | <b>5</b>   |
| 1.1. METODE DE STOCARE A HIDROGENULUI .....                                                                                                                                 | 5          |
| 1.2. HIDRURILE METALICE .....                                                                                                                                               | 8          |
| 1.3. IMPORTANȚA HIDRURILOR METALICE ÎN ENERGETICA NUCLEARĂ .....                                                                                                            | 16         |
| 1.4. CONCLUZII .....                                                                                                                                                        | 17         |
| <b>2. CAPITOLUL II – ASPECTE PRIVIND CERCETĂRILE REALIZATE ÎN SENSUL CARACTERIZĂRII PROPRIETĂȚILOR DE ABSORBȚIE A HIDROGENULUI ÎN ALIAJELE SISTEMELOR U-Zr ȘI U-Ti.....</b> | <b>20</b>  |
| 2.1. INTRODUCERE .....                                                                                                                                                      | 20         |
| 2.2. SISTEME METAL-HIDROGEN.....                                                                                                                                            | 21         |
| 2.3. ABSORBȚIA HIDROGENULUI ÎN ALIAJE ALE URANIULUI METALIC SĂRACIT .....                                                                                                   | 25         |
| 2.4. CONCLUZII .....                                                                                                                                                        | 29         |
| 2.5. OBIECTIVELE LUCRĂRII ȘI STRATEGIA DE LUCRU .....                                                                                                                       | 29         |
| <b>3. CAPITOLUL III –MATERIALE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE.....</b>                                                                                                            | <b>32</b>  |
| 3.1. INTRODUCERE .....                                                                                                                                                      | 32         |
| 3.2. MATERIALE STUDIATE .....                                                                                                                                               | 32         |
| 3.3. PROGRAMUL EXPERIMENTAL.....                                                                                                                                            | 39         |
| 3.4. SINTEZA MATERIALELOR UTILIZATE.....                                                                                                                                    | 40         |
| 3.5. APARATURA UTILIZATĂ .....                                                                                                                                              | 45         |
| 3.6. METODE UTILIZATE PENTRU STUDIUL CINETICII REACȚIEI DE HIDRURARE.....                                                                                                   | 49         |
| 3.7. TEHNICI DE CARACTERIZARE .....                                                                                                                                         | 51         |
| 3.8. CONCLUZII .....                                                                                                                                                        | 57         |
| <b>4. CAPITOLUL IV - CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND OBTINEREA, CARACTERIZAREA ȘI ABSORBȚIA HIDROGENULUI ÎN COMPUȘI AI SISTEMULUI U-Zr... </b>                              | <b>59</b>  |
| 4.1. INTRODUCERE .....                                                                                                                                                      | 59         |
| 4.2. CARACTERIZAREA ALIAJELOR U-Zr .....                                                                                                                                    | 59         |
| 4.3. INTERACȚIUNEA HIDROGENULUI CU ALIAJE ALE SISTEMULUI U-xZr .....                                                                                                        | 76         |
| 4.4. DETERMINAREA STABILITAȚII TERMICE A COMPUSULUI U-Zr-H.....                                                                                                             | 101        |
| 4.5. CONCLUZII .....                                                                                                                                                        | 107        |
| <b>5. CAPITOLUL V - CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND OBTINEREA, CARACTERIZAREA ȘI ABSORBȚIA HIDROGENULUI ÎN COMPUȘI AI SISTEMULUI U-Ti.....</b>                              | <b>111</b> |
| 5.1. INTRODUCERE .....                                                                                                                                                      | 111        |
| 5.2. CARACTERIZAREA ALIAJELOR SISTEMULUI U-Ti .....                                                                                                                         | 113        |
| 5.3. INTERACȚIUNEA HIDROGENULUI CU ALIAJELE SISTEMULUI U-Ti.....                                                                                                            | 117        |
| 5.4. CONCLUZII .....                                                                                                                                                        | 132        |
| <b>6. CAPITOLUL VI – CONCLUZII.....</b>                                                                                                                                     | <b>135</b> |
| 6.1. CONCLUZII GENERALE .....                                                                                                                                               | 135        |
| 6.2. CONTRIBUTII ORIGINALE.....                                                                                                                                             | 140        |
| 6.3. PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARA .....                                                                                                                             | 141        |
| <b>BIBLIOGRAFIE .....</b>                                                                                                                                                   | <b>143</b> |
| <b>LISTA DE TABELE.....</b>                                                                                                                                                 | <b>149</b> |
| <b>LISTA DE FIGURI .....</b>                                                                                                                                                | <b>151</b> |

CUVINTE CHEIE: stocarea hidrogenului, hidruri metalice, compuși intermetalici, cinetica de hidrurare, mecanism de reacție, difuzia hidrogenului, energie de activare, viteza de reacție.

**Notă** Rezumatul tezei de doctorat păstrează numerotarea capitolelor și a paragrafelor din teză precum și a figurilor, tabelelor și indicațiilor bibliografice.

---

## INTRODUCERE

Energia și mediul reprezintă două mari preocupări ale societății noastre moderne. Astăzi, mai mult de 85% [1] din energia necesară în întreaga lume este acoperită din combustibilii fosili. Producerea, procesarea și transportul combustibililor fosili [2] au avut un impact considerabil asupra mediului înconjurător. Astfel, în prezent [3], omenirea se confruntă cu două mari probleme: epuizarea resurselor de hidrocarburi, agravată de cererea continuă de energie și perspectivele sumbre ale schimbărilor climatice globale cauzate de cantitățile uriașe de emisii de bioxid de carbon ( $\text{CO}_2$ ), provocate de arderea combustibililor fosili [4].

În prezent, există multe opțiuni privind energia viitorului [6-8]: fisiune nucleară, energia mareelor, a vântului, a apei, energia solară și fuziunea nucleară. Fuziunea nucleară prezintă avantaje importante în contextul încălzirii globale. Cu toate acestea cel mai important aspect rămâne, totuși, randamentul unei reacții nucleare de fuziune, acesta fiind superior tuturor celorlalte tipuri de reacție puse în practică până acum de civilizația umană [8].

Un element comun al tuturor opțiunilor privind energia viitorului [10-12] este hidrogenul. Numit “principalul vector energetic al viitorului”, hidrogenul este implicat mai mult sau mai puțin în toate aceste noi tehnologii, iar utilizarea hidrogenului ca sursă de energie [12] are avantajul eliminării emisiilor nocive și ca urmare folosirea hidrogenului ar putea rezolva, în principiu, problema globală a efectului de seră [11].

Deși există o viziune asupra economiei hidrogenului [19], producerea, stocarea și utilizarea hidrogenului nu este o sarcină simplă rezolvabilă. Pe de altă parte, implicațiile secundare pe care „economia hidrogenului” le-ar putea avea, pe termen lung, asupra societății sunt încă imprevizibile. Putem spune că primii pași către viitorul economic al hidrogenului s-au efectuat, dar activitatea de cercetare-dezvoltare este doar la punctul de start.

Modul de stocare a hidrogenului reprezintă un element cheie în asigurarea unei economii bazate pe hidrogen. Cercetările privind stocarea hidrogenului sunt concentrate, la ora actuală, către tehnologiile necesare pentru a îmbunătăți volumul, greutatea și costul sistemelor de stocare, precum și de a dezvolta noi tehnologii. Pe lângă sistemele de stocare tradiționale (stocare în stare lichidă și stocare în stare gazoasă), există la ora actuală un interes deosebit pentru alte tipuri de stocare, cum ar fi stocarea în materiale solide [14-17].

Teza de doctorat “*Contribuții la studiul interacțiunii hidrogenului cu compuși ai uraniului metalic sărăcit cu aplicabilitate în energetica nucleară*” a avut ca obiectiv efectuarea de studii și cercetări experimentale privind obținerea de noi materiale de stocare a hidrogenului. Din multitudinea de compuși care ar putea îndeplini rolul de material de stocare, în studiile experimentale, au fost utilizate aliaje ale uraniului metalic sărăcit, materiale cu proprietăți remarcabile în stocarea izotopilor de hidrogen. Uraniu metalic sărăcit, intens studiat ca material de stocare a tritiului rezultat din detritierea apei grele a reactorilor de tip CANDU, este caracterizat de proprietăți de absorbție/desorbție excelente. Totuși, hidrura de uraniu  $\text{UH}_3$  se prezintă sub formă de pulbere foarte fină care este piroforică și radioactivă. Plecând de la aceste limitări, s-a demonstrat că proprietățile de stocare a hidrogenului în uraniu metalic sărăcit pot fi îmbunătățite prin alierea acestuia cu alte elemente, iar aliajele pe bază de uraniu metalic sărăcit au capacitatea de a elimina, total sau parțial, dificultățile întâmpinate prin folosirea uraniului ca material de stocare.

Lucrarea cuprinde două părți și este organizată în șase capitole ce prezintă cercetările efectuate și rezultatele acestora, o secțiune introductivă și o secțiune de concluzii generale.

În PARTEA I a lucrării sunt cuprinse capitolele 1 și 2. Aceste capitole prezintă o sinteză a principalelor studii publicate în literatură referitoare la noțiunile fundamentale privind stocarea izotopilor de hidrogen, în special, stocarea sub formă de hidrură metalică, prezentarea stadiului actual al cercetărilor în domeniul obținerii și hidrurării compușilor intermetalici ai uraniului metalic sărăcit, precum și obiectivele urmărite în prezenta lucrare.

În PARTEA II a lucrării sunt cuprinse capitolele 3, 4, 5 și 6. Acestea se constituie din contribuțiile originale care se regăsesc în tema tezei și care au rezultat din cercetările experimentale proprii privind aplicarea unor procedee originale de sinteză a aliajelor pe bază de uraniu metalic sărăcit, urmate de caracterizarea materialelor obținute și studiul interacțiunii

acestora cu hidrogenul. Prin prisma documentării teoretice din primele două capitole, în această parte a lucrării mai sunt prezentate materialele utilizate, echipamentele folosite și tehnicile de analiză alese în cercetările experimentale. Descrierea programului experimental și prezentarea rezultatelor experimentale sunt organizate pe capitole, după cum urmează:

**Capitolul III - MATERIALE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE**, prezintă programul experimental stabilit pentru atingerea acestor obiective. În această etapă, planul de cercetare s-a bazat pe testarea unor materiale, cu proprietăți remarcabile în absorbția hidrogenului. Tot în acest capitol sunt prezentate, prin prisma documentării teoretice din primele două capitole, materialele utilizate, echipamentele folosite și tehnicile de analiză alese în cercetările experimentale.

**Capitolul IV - CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND OBTINEREA, CARACTERIZAREA ȘI ABSORBȚIA HIDROGENULUI ÎN COMPUȘI AI SISTEMULUI U-Zr**, prezintă cercetările experimentale proprii, rezultatele obținute, interpretarea lor cât și concluziile privind tehnicile abordate în obținerea și hidurarea aliajelor sistemului U-Zr cu conținut diferit de Zr. Au fost evaluate influența temperaturii, a conținutului de Zr și a duratei de testare asupra cineticii reacției de hidurare, morfologiei și compoziției de faze a aliajelor ternare, U-Zr-H, rezultate prin hidurare. Capitolul se încheie cu principalele concluzii care rezultă din analiza datelor experimentale obținute.

**Capitolul V - CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND OBTINEREA, CARACTERIZAREA ȘI ABSORBȚIA HIDROGENULUI ÎN COMPUȘI AI SISTEMULUI U-Ti**, prezintă cercetările experimentale proprii, rezultatele obținute și concluziile privind tehnicile abordate în obținerea și hidurarea aliajelor sistemului U-Ti. Au fost evaluate influența temperaturii și a duratei de testare asupra cineticii reacției de hidurare, morfologiei și compoziției de faze a aliajelor ternare U-Ti-H, rezultate prin hidurare. Capitolul se încheie cu principalele concluzii ce rezultă din analiza datelor experimentale obținute.

**Capitolul VI - CONCLUZII. CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI PERSPECTIVE**, prezintă concluziile generale asupra rezultatelor cercetărilor cu evidențierea elementelor de noutate. Tot aici sunt sintetizate contribuțiile originale ale autoarei la elaborarea și derularea programului experimental care a stat la baza acestei lucrări de doctorat, precum și posibilitățile de continuare a cercetării în domeniul respectiv.

Teza se încheie cu referințe bibliografice care cuprind titlurile de lucrări din literatura de specialitate, lucrări prezentate la manifestări științifice sau publicate în reviste de specialitate.

Tema tezei este încadrată într-un domeniu de mare actualitate la ora actuală: stocarea izotopilor de hidrogen, domeniu ce se înscrie pe linia priorităților de cercetare națională și internațională. Această afirmație are la bază un vast program de cercetare în care sunt angrenate state și organisme internaționale care susțin cercetările în acest domeniu. Cercetările din cadrul tezei au urmărit două direcții de studiu: obținerea aliajelor sistemelor U-Zr și U-Ti și determinarea proprietăților de absorbție a hidrogenului în aliajele sistemelor U-Zr și U-Ti, astfel că obiectivele derivate ale tezei sunt următoarele: obținerea aliajelor U-xZr prin metoda metalurgiei pulberilor și caracterizarea acestora; obținerea aliajelor U-Ti prin metoda topirii în atmosferă de gaz inert și caracterizarea acestora; interacțiunea hidrogenului cu aliajele sintetizate în scopul determinării influenței concentrației elementului de aliere și a temperaturii asupra cineticii reacției de hidurare, a morfologiei și a compoziției fazale; validarea rezultatelor obținute prin comparare cu rezultatele prezentate în literatură.

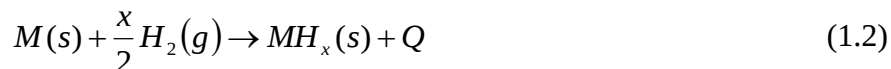
## **1. CAPITOLUL I - Noțiuni fundamentale privind stocarea izotopilor de hidrogen**

Acest capitol prezintă o sinteză a principalelor metode de stocare a hidrogenului (comprimare la presiune constantă, stocare sub formă lichidă și stocare în formă solidă) evidențiind avantajele și limitările aplicative, respectiv functionale. Din cele trei metode principale de stocare a hidrogenului, stocarea în formă solidă (hidrurile metalice, în special) a atras cea mai mare atenție la ora actuală, bazându-se pe faptul că multe sisteme metalice și intermetalice absorb reversibil cantități mari de hidrogen.

Hidrurile metalice au fost descoperite în anul 1866 [31], iar după aproape 100 de ani de la descoperire, interacțiunea hidrogenului cu compușii intermetalici a fost studiată de către

Libowitz [32] folosind aliajul ZrNi și deschizând astfel posibilitatea folosirii hidrurilor metalice în stocarea hidrogenului.

Mecanismul de formare a hidrurilor metalice implică multe procese și are un grad înalt de complexitate. Metalele sau compușii intermetalici pot absorbi hidrogen în funcție de energia și de tipul legăturii sistemului metal-hidrogen, iar reacția de formare a hidrurilor metalice poate fi exprimată prin următoarea relație:



unde: M este metalul sau compusul intermetalic ca soluție solidă,  $MH_x$  este hidrura metalică, x este raportul atomic H/M, iar Q este cantitatea de căldură eliberată în timpul reacției de hidrurare.

Cinetica reacției de formare a hidrurilor metalice este diferită de alte reacții gaz-solid, existând trăsături specifice reacției de hidrurare cum ar fi difuzivitatea hidrogenului în rețeaua cristalină a materialului de stocare și dezintegrarea fizică a materialului la fiecare stadiu al reacției. Astfel, formarea unei hidruri metalice poate fi divizată în următoarele reacții elementare [6] sau etape de hidrurare, după cum urmează:

- ✚ Adsorbția fizică a moleculelor de hidrogen la suprafața metalului;
- ✚ Chemosorbția și disocierea moleculelor de hidrogen;
- ✚ Penetrarea suprafeței metalului de către atomii de H și formarea soluției solide  $\alpha$ ;
- ✚ Difuzia atomilor de hidrogen prin stratul de soluție solidă;
- ✚ Formarea hidrurii.

Un număr foarte mare de compuși intermetalici au fost studiați ca materiale de stocare, dar cu toate acestea, evoluția acestor materiale într-un sistem de stocare pe deplin funcțional, încă necesită mulți ani de cercetare și dezvoltare. Existența unor materiale de stocare cu capacitate mare de absorbție a hidrogenului, corelată cu o cinetică de absorbție/desorbție bună face posibilă folosirea acestei metode.

Acest capitol se încheie prin formularea unor concluzii pe baza cărora au fost stabilite direcțiile de cercetare abordate în programul experimental.

## 2. CAPITOLUL II - ASPECTE PRIVIND CERCETĂRILE REALIZATE ÎN SENSUL CARACTERIZĂRII PROPRIETĂȚILOR DE ABSORBȚIE A HIDROGENULUI ÎN ALIAJELE U-Zr ȘI U-Ti

În acest capitol este prezentat un studiu raportat la stadiul actual al cercetărilor la nivel mondial privind proprietățile de absorbție a hidrogenului în aliaje ale sistemului U-Zr și U-Ti, materiale investigate în această teză. Studiile teoretice referitoare la stadiul actual al cercetărilor privind materialele de stocare au relatat faptul că aliajele pe bază de uraniu metalic sărăcit au capacitatea de a elimina, total sau parțial, dificultățile întâmpinate prin folosirea uraniului ca material de stocare. Elementele de aliere prezintă numeroase facilități de modificare a structurii și proprietăților uraniului. Acestea sunt posibile datorită transformărilor în stare solidă, prezente în diagramele de fază și sunt legate de două aspecte majore: modificările alotropice și variațiile solubilității elementelor de aliere cu temperatura.

Studiile experimentale efectuate de numeroși autori [58, 61, 62, 76, 77] au demonstrat că în timpul procesului de absorbție a hidrogenului, aliajele sistemelor U-Zr și U-Ti se descompun în  $UH_3$  și  $ZrH_x$  ( $x < 2$ ), respectiv  $UH_3$  și  $UTi_2H_x$  ( $x < 5$ ). Deoarece presiunea de echilibru a fazei  $ZrH_x$ , este scăzută, capacitatea de hidrurare a aliajului U-Zr este dependentă de cantitatea de U din aliaj și de temperatura la care are loc hidrurarea. În cazul sistemului U-Ti formarea fazei ternare  $UTi_2H_x$  reduce mai puțin capacitatea de hidrurare după un număr de cicluri de absorbție/desorbție. În ceea ce privește fenomenul de pulverizare, care apare în timpul hidrurării uraniului metalic sărăcit, s-a constatat că acesta se reduce odată cu creșterea conținutului de element de aliere. Tabelul 2.3 [78] prezintă capacitatea de absorbție a sistemelor U-Zr și U-Ti, după un anumit număr de cicluri de procese chimice de absorbție/desorbție a hidrogenului.

Tabel 2.3: Capacitatea de absorbție a hidrogenului în aliaje ale sistemului U-Zr și U-Ti [78]

| Aliaj              | Capacitate [H]/[UM <sub>x</sub> ] |                      | Pulverizare      |                    |
|--------------------|-----------------------------------|----------------------|------------------|--------------------|
|                    | Maxim                             | Reîncărcare          | φ particule (μm) | Numărul de cicluri |
| U                  | 3.0                               | 3.0                  | 20-30            | 2-3                |
| UZr <sub>1/2</sub> | 4.0                               | 3.0                  | - <sup>b</sup>   | 19.5               |
| UZr                | 5.0                               | 2.7                  | 100              | 11.0               |
| UZr <sub>2</sub>   | 6.5                               | 1-3                  | 1-400            | 12.5               |
| UTi <sub>1/2</sub> | 3.7                               | 2.7-3.7 <sup>a</sup> | - <sup>b</sup>   | 13.0               |
| UTi                | 5.0                               | 2.3-4.5 <sup>a</sup> | - <sup>b</sup>   | 14.5               |
| UTi <sub>2</sub>   | 7.0                               | 1.2-5.5              | 1-10             | 12.0               |

a-capacitate înaltă de stocare;

b-pulbere fină, exceptând o cantitate mică de particule.

Perspectiva de a folosi aceste aliaje ca materiale de stocare este motivată de numărul semnificativ de cercetări asupra acestor sisteme. Rezultatele obținute sugerează că această abordare are un rol important în creșterea numărului de materiale folosite în stocarea hidrogenului. Totodată, este important de remarcat faptul că proprietățile de absorbție depind în mare măsură de concentrația elementului de aliere, de parametrii experimentali utilizați și de metoda utilizată.

Aliajele uraniului metalic sărăcit au fost studiate intens și din punct de vedere al comportamentului structural, morfologic și compozițional, înainte și după absorbția hidrogenului. Stadiul actual al cercetărilor, prezentat în acest capitol, evidențiază faptul că odată cu creșterea concentrației elementului de aliere sunt limitate fenomenele de pulverizare și piroforicitate. Mai mult decât atât, s-a observat că aliajele sistemului U-Ti conțin hidrură ternară, comparativ cu aliajele sistemului U-Zr unde hidrura ternară este considerată a fi o mixtură între hidrura de uraniu și hidrura de zirconiu sau între hidrura unui element și celălalt element. Totodată, este important de remarcat faptul că proprietățile de absorbție sunt influențate de metodele utilizate în obținerea și hidurarea acestor materiale.

### 3. Capitolul III - MATERIALE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE

Prezentul capitol furnizează o descriere completă a materialelor, echipamentelor și tehnicilor de caracterizare utilizate în acest studiu.

#### 3.2. Materiale studiate

Materialele investigate în această lucrare sunt aliaje ale uraniului metalic sărăcit: aliaje ale sistemului U-Zr cu concentrații diferite de Zr și aliaje ale sistemului U-Ti. Pentru elaborarea aliajelor U-Zr și U-Ti s-au utilizat următoarele materii prime:

- ✚ Zirconiu, puritate 99.679%;
- ✚ Uraniu metalic sărăcit U<sup>238</sup> (<0.72%U<sup>235</sup>), puritate 99.956%;
- ✚ Pulbere de titan furnizată de Alfa Aesar GmbH&Co KG, Karlsruhe, puritate 99.9%.

#### 3.3. Programul experimental

Programul experimental desfășurat s-a focalizat pe două direcții de studiu: un studiu experimental corespunzător obținerii/caracterizării aliajelor și un studiu experimental corespunzător determinării proprietăților de absorbție a hidrogenului în aliajele sistemelor U-Zr și U-Ti. Programul experimental privind studiul proprietăților de absorbție a hidrogenului s-a realizat cu ajutorul termoanalizorului SETARAM prin analize termogravimetrice (TG), la presiune constantă și este prezentat în Tabelul 3.9. Acesta a urmărit, în principal, să evalueze cineticile reacțiilor de hidurare izotermă și influența anumitor parametri de testare asupra acestora. Pentru determinarea cineticii reacțiilor de hidurare în loc de câștigul de masă s-a preferat folosirea gradului de conversie (fracția reactantă) al reacției. Astfel, s-a evaluat influența temperaturii, influența conținutului elementelor de aliere și a duratei de expunere asupra curbelor cinetice. În plus, au fost obținute date deosebit de importante privind aspectul morfologic și compoziția fazală a compușilor rezultați, date care au fost utilizate pentru evaluarea influenței parametrilor de testare asupra acestora. Prin cercetările efectuate am

urmărit să aduc contribuții originale și informații noi privind absorbția hidrogenului în aliaje ale uraniului metalic săracit.

Tabel 3.9: Teste de hidurare efectuate asupra aliajelor studiate

| PROGRAM EXPERIMENTAL |                 |                                                                                 |                                             |            |                  |                 |                 |         |
|----------------------|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|------------|------------------|-----------------|-----------------|---------|
| Sistem               | Teste efectuate | Cod specimen                                                                    | Parametrii experimentali, condiții izoterme |            |                  |                 |                 |         |
|                      |                 |                                                                                 | m [g]                                       | β [°C/min] | T [°C]           | Flux H [ml/min] | Durata [h]      | Δm [mg] |
| U-xZ                 | 1.              | Influența concentrației de Zr asupra proprietăților de absorbție a hidrogenului |                                             |            |                  |                 |                 |         |
|                      |                 | U-11Zr-1                                                                        | 1.14430                                     | 10         | 350              | 16              | 24              | 17.448  |
|                      |                 | U-25Zr-2                                                                        | 0.32318                                     | 10         | 350              | 16              | 24              | 12.424  |
|                      |                 | U-35Zr-3                                                                        | 0.72406                                     | 10         | 350              | 16              | 24              | 26.467  |
|                      |                 | U-55Zr-4                                                                        | 0.70960                                     | 10         | 350              | 16              | 24              | 27.164  |
|                      |                 | U-70Zr-5                                                                        | 0.85394                                     | 10         | 350              | 16              | 3               | 10.686  |
|                      | 2.              | Influența temperaturii asupra proprietăților de absorbție a hidrogenului        |                                             |            |                  |                 |                 |         |
|                      |                 | U-55Zr-1                                                                        | 0.70960                                     | 10         | 320              | 16              | 21              | 27.170  |
|                      |                 | U-55Zr-2                                                                        | 1.69640                                     | 10         | 400              | 16              | 21              | 23.238  |
|                      |                 | U-55Zr-3                                                                        | 1.59177                                     | 10         | 500              | 16              | 21              | 20.082  |
|                      | U-55Zr-4        | 2.09979                                                                         | 10                                          | 600        | 16               | 21              | 23.137          |         |
| U-Ti                 | 1.              | Influența temperaturii asupra proprietăților de absorbție a hidrogenului        |                                             |            |                  |                 |                 |         |
|                      |                 | UTi-1-(1)                                                                       | 1.37884                                     | 10         | 350              | 16              | 24              | 11.261  |
|                      |                 | UTi-2-(1)                                                                       | 1.44949                                     | 10         | 400              | 16              | 21              | 8.2560  |
|                      |                 | UTi-3-(1)                                                                       | 1.92120                                     | 10         | 500              | 16              | 96              | 5.6740  |
|                      |                 | UTi-4-(1)                                                                       | 1.27315                                     | 10         | 600              | 16              | 48              | 4.8130  |
|                      | 2.              | Influența temperaturii și a timpului de testare asupra absorbției hidrogenului  |                                             |            |                  |                 |                 |         |
|                      |                 | UTi-1-(2)                                                                       | 0.11626                                     | 10         | 300              | 16              | 2               | 1.4020  |
|                      |                 | UTi-2-(2)                                                                       | 1.19823                                     | 10         | 400              | 16              | 2               | 1.6040  |
|                      |                 | UTi-3-(2)                                                                       | 1.59491                                     | 10         | 400              | 16              | 18              | 5.7921  |
|                      |                 | UTi-4-(2)                                                                       | 1.97888                                     | 10         | 500              | 16              | 1               | 3.3593  |
|                      |                 | UTi-5-(2)                                                                       | 1.19823                                     | 10         | 600              | 16              | 20              | 3.4897  |
|                      |                 | UTi-6-(2)                                                                       | 1.73083                                     | 10         | 630              | 16              | 22              | 2.9762  |
|                      |                 | UTi-7-(2)                                                                       | 1.73083                                     | 10         | 650              | 16              | 72              | 6.2487  |
| U-Zr-H               |                 | Cod specimen                                                                    | Parametrii experimentali                    |            |                  |                 |                 |         |
|                      |                 |                                                                                 | Nr. Cicluri termice                         |            | Temperatura [°C] |                 | Presiune [atn.] |         |
|                      | 1.              | Influența ciclurilor termice asupra morfologiei și a fazelor cristalografice    |                                             |            |                  |                 |                 |         |
|                      |                 | U-55Zr-H                                                                        | 100                                         |            | 500+750          |                 | 1               |         |

### 3.4. Sinteza materialelor utilizate

Metoda metalurgiei pulberilor a fost utilizată în sinteza aliajelor U-xZr cu concentrații diferite de Zr. Principalele etape ale fluxului tehnologic sunt prezentate în Figura 3.14 [105].

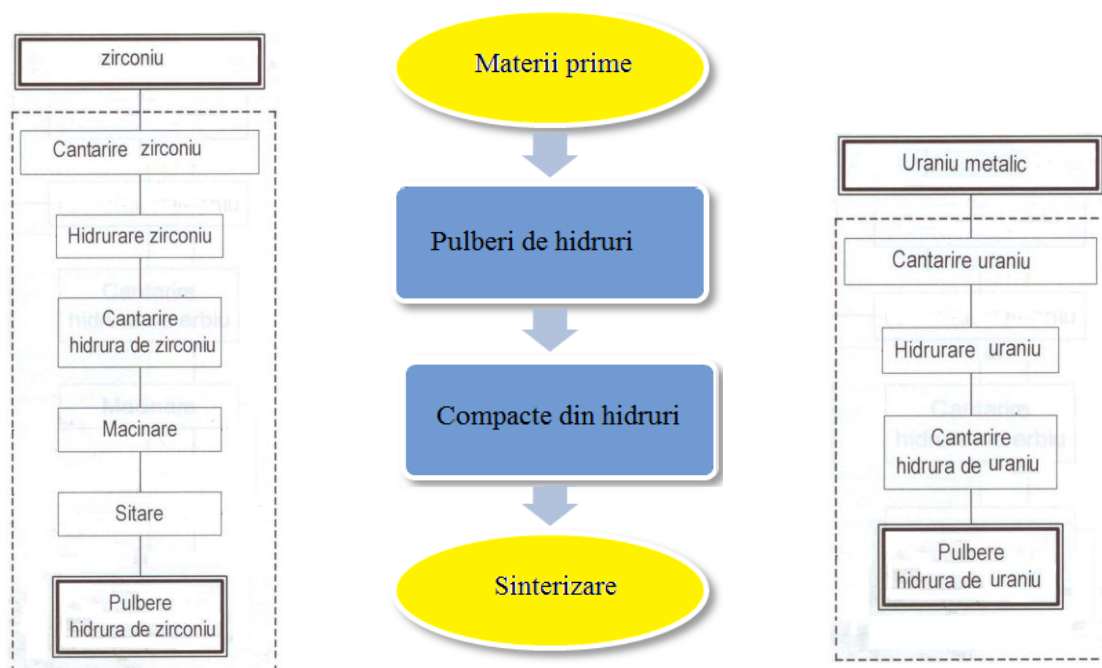


Figura 3.14: Schema fluxului de obținere a aliajelor U-Zr prin metalurgia pulberilor

Metoda topirii în atmosferă de gaz inert a fost utilizată în sinteza aliajelor U-Ti. Topirea materiilor prime, în scopul obținerii aliajelor U-Ti, s-a realizat în două moduri: cu ajutorul cuptorului de sinterizare tip Degussa VSL 10/18 și cu ajutorul Termoanalizorului SETSYS EVOLUTION 24 (SETARAM), în varianta cuplării analizelor termogravimetrice cu analizele termice diferențiale (TG-DTA).

Aliajele obținute prin aceste metode sunt prezentate în Tabelul 3.8

Tabel 3.8: Aliajele U-Zr și U-Ti studiate

| Metoda de obținere: metalurgia pulberilor            |           |           |                    |                     |
|------------------------------------------------------|-----------|-----------|--------------------|---------------------|
| Aliaje U-Zr                                          |           | $m_U$ [g] | Conținut U, [wt.%] | Conținut Zr, [wt.%] |
| U-xZr                                                | U-11Zr    | 148.452   | 89                 | 11                  |
|                                                      | U-25Zr    | 124.875   | 75                 | 25                  |
|                                                      | U-35Zr    | 107.315   | 65                 | 35                  |
|                                                      | U-55Zr    | 80.428    | 45                 | 55                  |
|                                                      | U-70Zr    | 48.690    | 30                 | 70                  |
| Metoda de obținere: topire în atmosferă de gaz inert |           |           |                    |                     |
| Aliaje U-Ti                                          |           | $m_U$ [g] | Conținut U, [wt.%] | Conținut Ti, [wt.%] |
| U-Ti                                                 | U-Ti-(1)* | 15.0854   | 86.50              | 12.50               |
|                                                      | U-Ti-(2)* | 8.85765   | 83.34              | 16.66               |

(1)\*- cuptor cu inducție

(2)\*-Analize simultane TG și DTA, în termoanalizorul SETARAM

### 3.5. Aparatura utilizată

Pentru realizarea părții experimentale s-au utilizat următoarele instalații, prezentate în Figura 3.19 și Figura 3.20 :

1. Lanțul de boxe, necesar elaborării aliajelor sistemului U-Zr;
2. Cuptor cu inducție Degussa VSL 10/18, necesar elaborării aliajelor U-Ti-(1);
3. Termoanalizorul SETSYS EVOLUTION-24 (SETARAM, Franța) necesar elaborării aliajelor sistemului U-Ti-(2) și efectuării testelor de absorbție a hidrogenului.

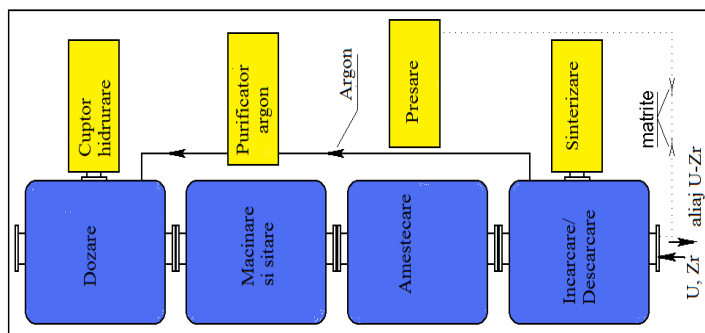


Figura 3.19: Schema lanțului de boxe cu circulație de Ar [105]

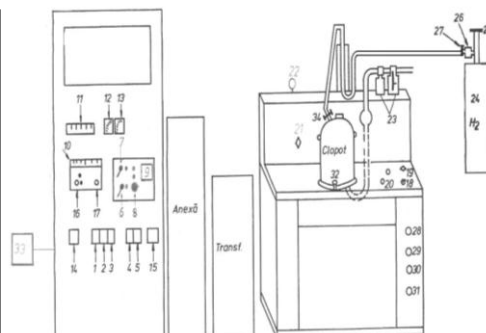


Figura 3.20: Cuptor Degussa, schema de principiu

### 3.7. Tehnici de caracterizare

Tehnicile de analiză și echipamentele utilizate pentru caracterizarea materialelor realizate în cercetările experimentale au fost următoarele:

1. Difrakția de raze X (XRD) pentru structura cristalină, efectuată utilizând difractometrul DIFRACTOMETRUL X'PERT PRO MPD-PANALYTICAL;
2. Analiza termică (ATD, ATG, DSC) pentru transformările fizico-chimice ce au loc în timpul încălzirii și pentru testele de absorbție a hidrogenului, efectuată cu termoanalizorul SETSYS EVOLUTION-24 (SETARAM, Franța);
3. Microscopia electronică cu baleiaj (SEM) cuplată cu spectroscopie de raze X pentru morfologia și compoziția chimică, utilizând un microscop electronic cu baleiaj model TESCAN VEGA II LMU.

#### 4. Capitolul IV. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND OBTINEREA, CARACTERIZAREA ȘI ABSORBȚIA HIDROGENULUI ÎN COMPUȘI AI SISTEMULUI U-Zr

În acest capitol sunt prezentate și discutate diferențele privind structura și morfologia aliajelor U-xZr urmate de determinarea influenței acestora asupra proprietăților de absorbție a hidrogenului în aceste aliaje.

##### 4.2. Caracterizarea aliajelor U-Zr

Aliajele U-xZr elaborate prin metoda metalurgiei pulberilor au fost caracterizate astfel:

- ✚ măsurări de determinare a densității;
- ✚ măsurări calorimetrice de determinare a transformărilor de fază;
- ✚ difracție de raze X pentru structura cristalină;
- ✚ microscopie electronică cuplată cu spectroscopie de raze X.

Urmărind modul de variație a densității în funcție de conținutul de Zr s-a observat că densitatea aliajelor sistemului U-Zr scade odată cu creșterea conținutului de Zr. De asemenea, s-a constatat că prezența Zr are rolul de modificador în rețeaua cristalină. Dependența densității de conținutul de Zr nu este liniară fapt care sugerează producerea unor modificări structurale în matricea metalului gazdă.

Analiza calitativă de fază a aliajelor U-xZr a fost evaluată prin difracție de raze X. Aceasta a permis determinarea evoluției compoziționale a pulberilor de U și Zr în timpul procesului de aliere. În Figura 4.9 am prezentat o comparație a spectrelor de difracție ale aliajelor investigate, iar din analiza de fază calitativă se observă prezența fazei  $\delta$ -UZr<sub>2</sub>, un compus al uraniului și zirconiului cu rețea hexagonală.

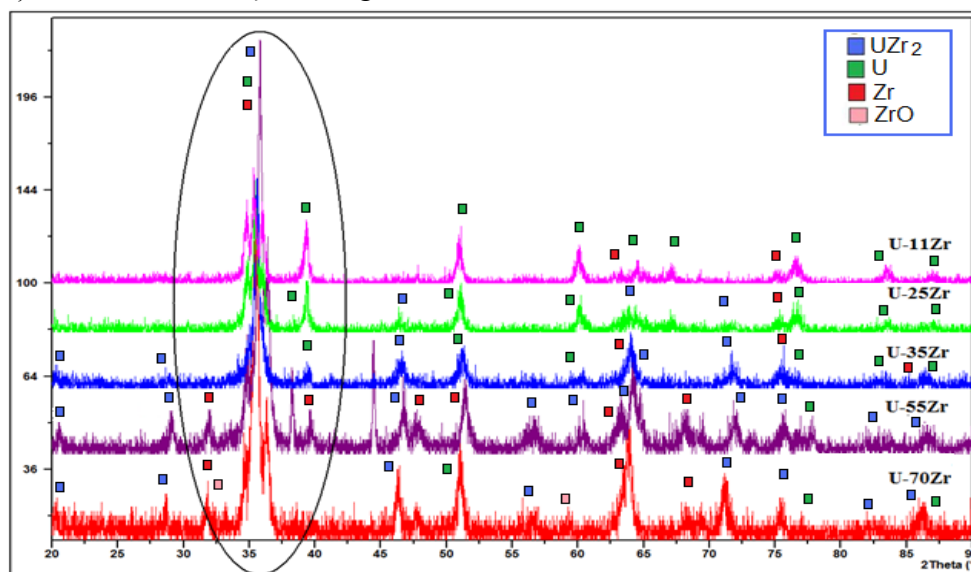


Figura 4.9: Prezentarea comparativă a spectrelor de difracție de raze X

Spectrele sunt caracterizate de vârfuri de difracție ce scot în evidență compoziția de fază. Faza  $\delta$ -UZr<sub>2</sub> este dominantă în aliajele U-25Zr, U-35Zr și U-55Zr. Diferențele în abundența de fază sunt legate de concentrațiile diferite de Zr, de numărul atomic al elementelor aliate, dar și de diferența de raze atomice a celor doua elemente, U și Zr. Din analiza spectrelor se pot observa maxime de difracție la același unghi, diferite ca intensitate, ceea ce confirmă o diferență de ordin cantitativ a fazelor formate.

Aspectele morfologice ale probelor din aliaje U-xZr, obținute prin metalurgia pulberilor, au fost determinate prin microscopie electronică de baleiaj și prezentate în Figura 4.10. Din analiza imaginilor prezentate se observă structura (matricea) probelor după sinterizare. Toate aliajele prezintă o structură eterogenă, cu interdifuzii între cei doi constituenți, dar și prezența unor faze secundare care scot în evidență U și Zr, lucru confirmat și de spectrele de difracție

de raze X . Regiunile de tonalitate gri deschis au fost asociate fazei  $\delta$ -UZr<sub>2</sub>, regiunile de tonalitate gri închis au fost asociate fazelor bogate în Zr, iar regiunile deschise au fost asociate fazelor bogate în U. De asemenea, s-au depistat regiuni care conțin pori. Prezența porilor este asociată condițiilor de presare a pulberilor sau prezenței unor cantități mici de H care nu a fost eliminat în totalitate în timpul procesului de sinterizare [121].

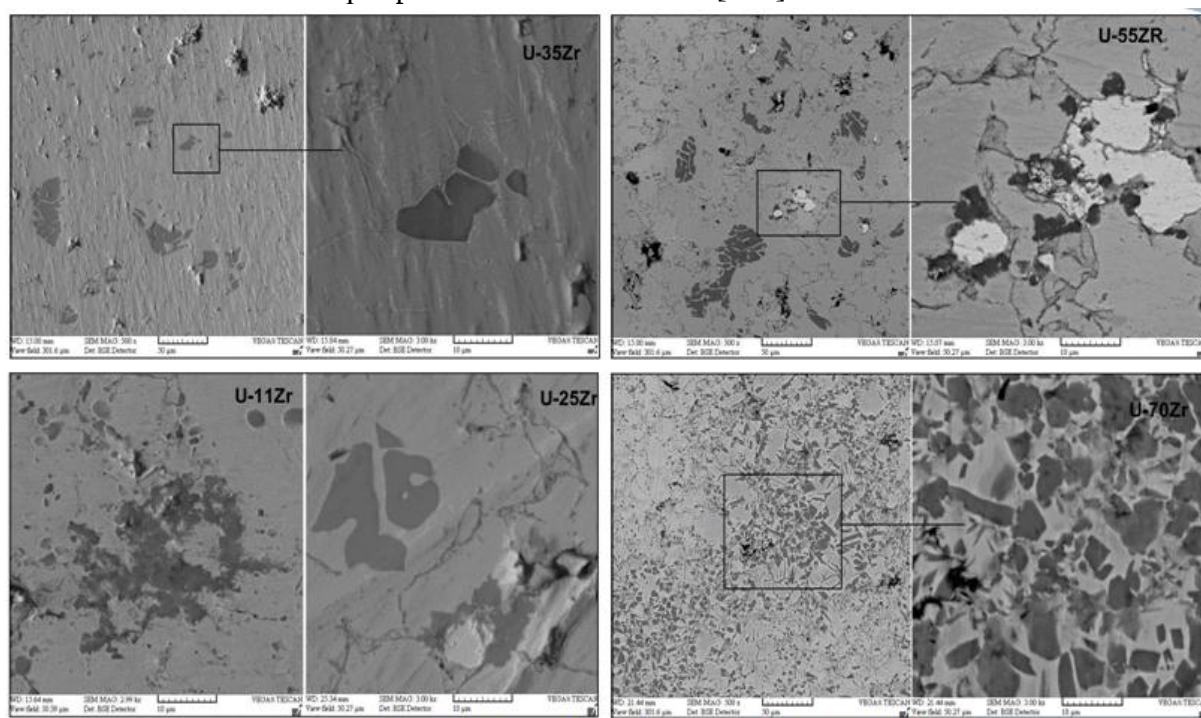


Figura 4.10: Prezentare comparativă - imagini de electroni retroîmprăștiați, aliaje U-xZr

Diferența microstructurală privind aliajele U-xZr a fost pusă în evidență prin imagini de electroni retroîmprăștiați. Prin compararea acestor imagini s-a constatat că aliajele U-11Zr și U-70Zr conțin două faze microstructurale, identificate în cantități variabile. În aliajele U-25Zr, U-35Zr și U-55Zr avem trei faze microstructurale identificate. Diferența este dată de prezența fazei  $\delta$ -UZr<sub>2</sub> care în aliajul U-11Zr și U-70Zr se găsește sub formă de compus UZr cu diferite stoichiometri. Compoziția diferită este dată de concentrația diferită de element de aliere.

#### 4.3. Interacțiunea hidrogenului cu aliaje ale sistemului U-xZr

În acest subcapitol sunt prezentate rezultatele obținute în urma testelor de hidurare a aliajelor sistemului U-Zr, utilizând metoda termogravimetrică, la presiune constantă. S-a utilizat termoanalizorul Setsys Evolution 24, în varianta TG, urmărindu-se un control cât mai riguros al concentrației de hidrogen absorbit, prin monitorizarea continuă a creșterilor de masă.

Programul de măsurători elaborat a avut în vedere determinarea mecanismului de hidurare, a capacității de absorbție și a energiei de activare necesară absorbției hidrogenului în aliajele U-xZr în următoarele condiții:

- cinetica de absorbție a hidrogenului în aliaje cu concentrații diferite de Zr în condiții izoterme, aceeași durată de tratament, temperatura 350°C;
- cinetica de absorbție a hidrogenului în aliajul U-55Zr în condiții izoterme, aceeași durată de tratament, temperaturi cuprinse în intervalul 350÷600°C.

##### 4.3.2 Interacțiunea hidrogenului cu aliajele U-xZr, cu conținut diferit de Zr

În Figura 4.42 este prezentată evoluția absorbției hidrogenului în toate aliajele investigate. Curbele TG prezintă schimbări de masă și scot în evidență creșterea masei probelor. Modificările distincte care apar în timpul procesului de absorbție a hidrogenului devin vizibile folosind derivata termogravimetrică (dm/dt).

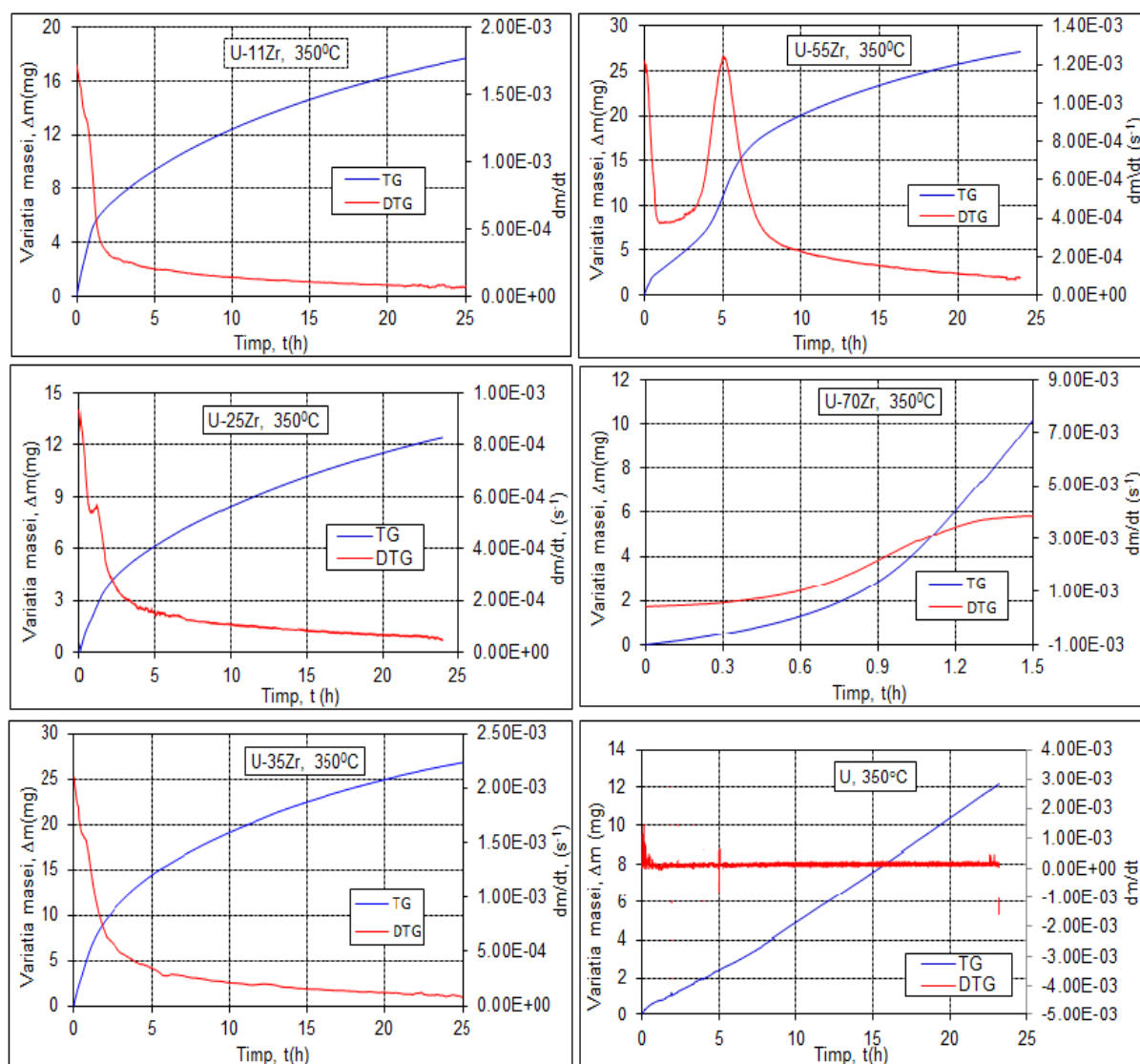


Figura 4.42: Absorbția hidrogenului în aliajele U-xZr și în U, la 350 °C

Analizând curbele termogravimetrice observăm că probele îmbogățite în U (U-11Zr, U-25Zr și U-35Zr) prezintă două domenii distincte pe curbele de variație a masei. Primul domeniu reprezintă o inițializare a procesului de hidurare, după o lege liniară urmată de o hidurare după o lege parabolică. Proba U-55Zr, îmbogățită în U, prezintă trei domenii de hidurare: inițializarea hidurii după o lege liniară, urmată de o hidurare după o lege sigmoidă și apoi o hidurare după o lege parabolică.

Capacitatea de hidurare, reprezentată de raportul  $x=H/(U+Zr)$ , a fost determinată prin cântărirea masei probelor analizate, înainte și după hidurare. Conform datelor din literatura de specialitate [78] aliajele sistemului U-Zr conțin după absorbția hidrogenului  $UH_3$  și  $ZrH_x$  ( $x < 2$ ) și pot atinge o capacitate de hidurare  $x=6.5$ . Plecând de la variația masică obținută s-a determinat capacitatea de hidurare pentru fiecare aliaj. Valorile obținute sunt prezentate în Tabelul 4.24.

Tabelul 4.24: Capacitatea de hidurare și valoarea maximă a factorului de conversie, aliaje U-xZr

| aliaj  | $m_i$ , [g] | $\alpha_{max}$ | $H/(U+Zr)$ |
|--------|-------------|----------------|------------|
| U-11Zr | 1.1443      | 0.8609         | 5.13       |
| U-25Zr | 0.32318     | 0.9713         | 5.89       |
| U-35Zr | 0.72406     | 0.9374         | 6.32       |
| U-55Zr | 0.70960     | 0.9619         | 6.14       |
| U-70Zr | 0.85394     | 0.8174         | 1.59       |

Pentru a studia efectul absorbției hidrogenului asupra morfologiei probelor, aliajele U-xZr hidruate la 350°C, timp de 24 ore, au fost investigate prin microscopie electronică de baleiaj, modul SE. Evoluția morfologiei probelor este prezentată în Figurile 4.49÷4.52. Imaginile obținute prezintă diferențe semnificative. Acest lucru este posibil din cauza concentrației de Zr care produce interacții diferite cu hidrogenul conducând la niveluri diferite de stres intern.

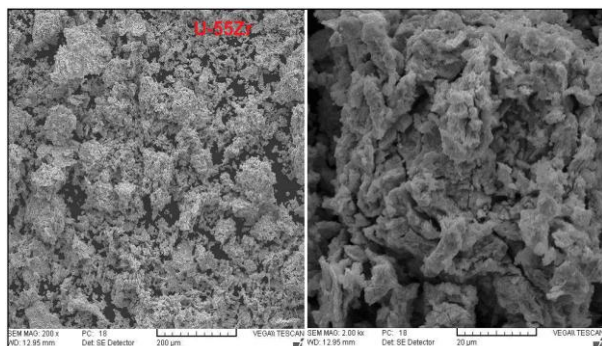


Figura 4.49: Aspecte morfologice ale aliajului U-11Zr hidrurat la 350 °C, 24 ore

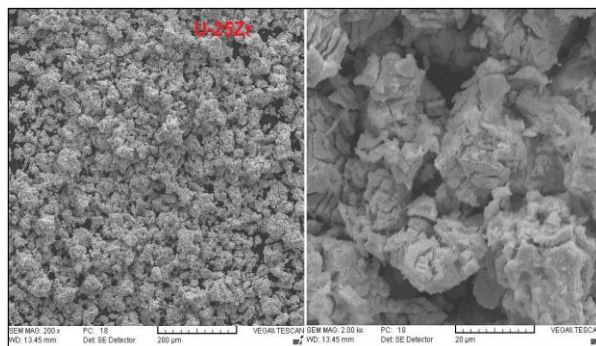


Figura 4.50: Aspecte morfologice ale aliajului U-25Zr hidrurat la 350 °C, 24 ore

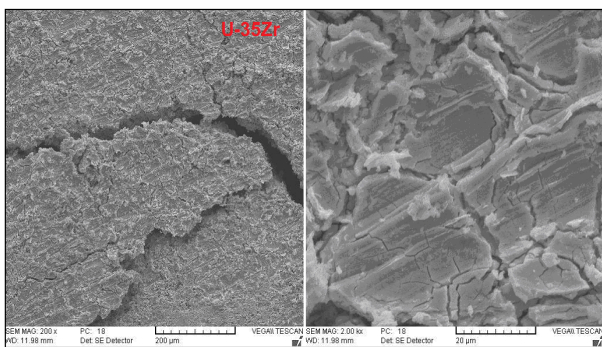


Figura 4.51: Aspecte morfologice ale aliajului U-35Zr, hidrurat la 350 °C, 24 ore

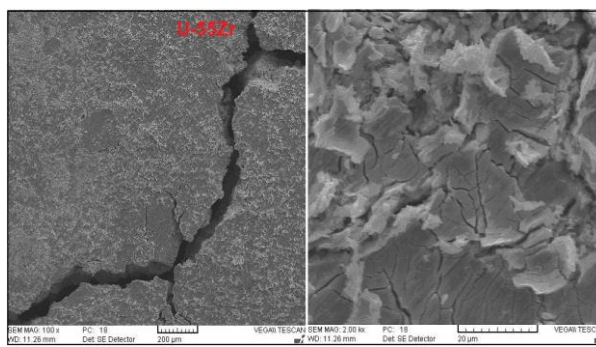


Figura 4.52: Aspecte morfologice ale aliajului U-55Zr, hidrurat la 350 °C, 24 ore

Aliajele U-35Zr, U-55Zr și U-70Zr, nu s-au dezintegrat după absorbția hidrogenului, dar prezintă fisuri secundare în toate direcțiile. Fisurile sugerează prezența tensiunilor în rețeaua cristalină. Acestea sunt mai largi în interiorul regiunilor închise, care reprezintă un compus al U cu Zr cu număr atomic mai mic decât restul matricei. Prin analiza morfologică a probelor hidruate a fost pus în evidență faptul demonstrat de literatura de specialitate [78] că dezintegrarea scade odată cu creșterea conținutului de Zr.

#### **4.3.3 Interacțiunea hidrogenului cu aliajul U-55Zr la temperaturi diferite**

Evoluția absorbției hidrogenului în aliajul U-55Zr a fost continuu înregistrată pentru toate temperaturile de testare, iar creșteri de masă semnificative au fost observate pentru fiecare probă. Curbele TG, prezentate în Figura 4.56, scot în evidență creșterea masei probelor, iar modificările ce apar în timpul procesului de absorbție a hidrogenului devin vizibile folosind derivata termogravimetrică (dm/dt).

Din analiza curbelor termogravimetrice se observă faptul că masa probelor crește liniar cu timpul, pe domenii cu pante diferite, iar în final probele tind să ajungă la starea de echilibru când viteza de absorbție a hidrogenului este mai lentă. Se observă clar existența mai multor etape de hidurare, în care procesul de absorbție a hidrogenului se desfășoară după o lege liniară. Numărul etapelor de hidurare este diferit pentru fiecare temperatură de testare, iar apariția etapelor de hidurare este legată de mai mulți factori începând cu starea suprafeței și parametrii experimentali. Alegerea domeniilor pentru fiecare etapă de hidurare se bazează pe cea mai bună analiză de liniarizare a domeniilor respective. Intervalele vor fi astfel alese încât coeficientul de determinare  $R^2$  să fie cât mai mare [6].

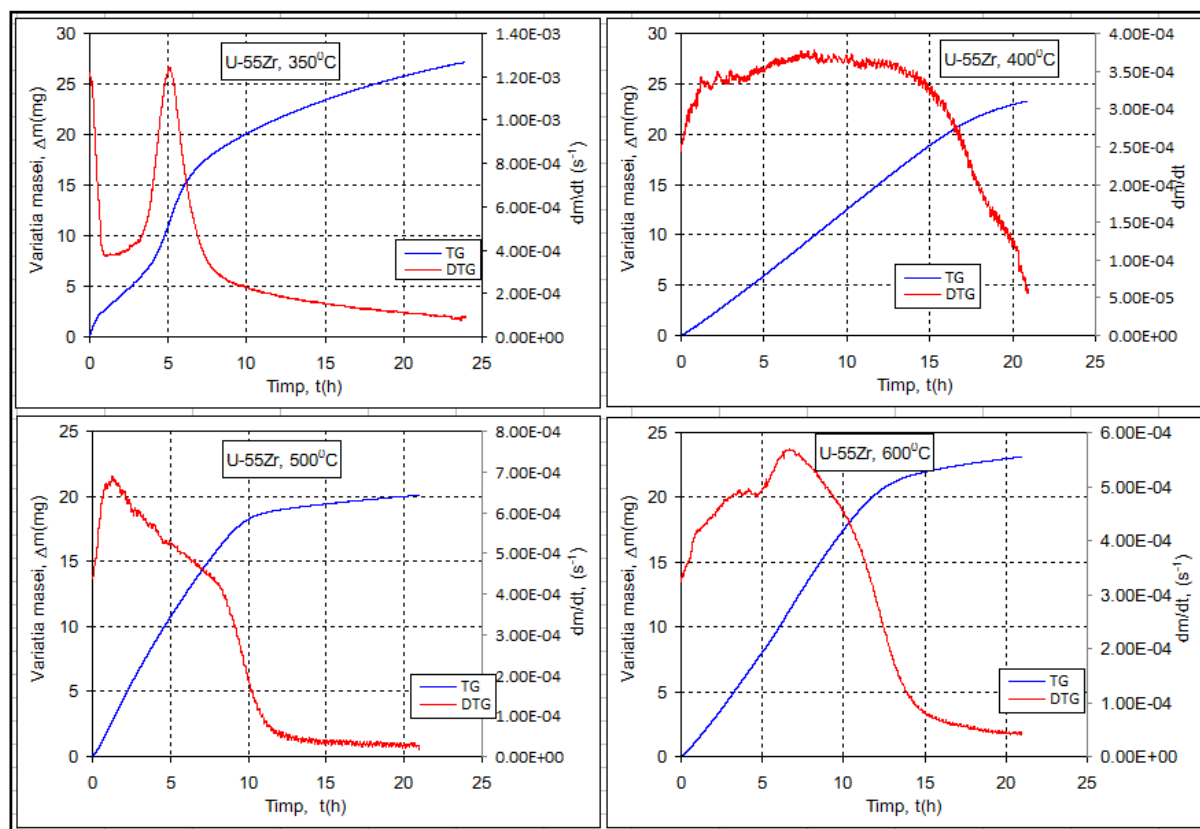


Figura 4.56: Curbele de absorbție a hidrogenului în U-55Zr, la temperaturi diferite

Tabelul 4.27 prezintă capacitatea de absorbție a hidrogenului în aliajul U-55Zr, testat la 4 temperaturi diferite. Capacitatea de hidurare, dată de raportul atomic  $x=H/(U+Zr)$  a fost determinată prin cântărirea masei probelor înainte și după absorbția hidrogenului. Pentru determinarea capacității de hidurare s-a ținut cont de la structura inițială a aliajului și de faptul că la temperaturi peste 400°C uraniul nu absoarbe hidrogen.

Tabelul 4.27: Capacitatea de absorbție a H în aliajul U-55Zr la toate temperaturile de testare

| Proba      | $m_{\text{inițială}}$<br>(g) | $\Delta m(\text{mg})$ | $T_{\text{izoterma}}(^{\circ}\text{C})$ | Capacitatea de hidurare $[H/U+Zr]$ |          |                              |
|------------|------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------|------------------------------------|----------|------------------------------|
|            |                              |                       |                                         | $[H/U+Zr]$                         | $[H/Zr]$ | $[H/U+Zr] - \text{Etapa II}$ |
| UZr-55Zr-1 | 0.70960                      | 27.170                | 350                                     | 6.14                               | -        | 5.79                         |
| UZr-55Zr-2 | 1.69640                      | 23.266                | 400                                     | 4.17                               | 2.24?    | 4.03                         |
| UZr-55Zr-3 | 1.59177                      | 20.082                | 500                                     | 4.11                               | 2.10?    | 3.65                         |
| UZr-55Zr-4 | 2.09979                      | 23.182                | 600                                     | 3.60                               | 1.84     | 3.10                         |

Pentru probele hidurate la 400, 500 și 600°C s-a determinat capacitatea de hidurare, considerând că se hidurează numai Zr. Cantitatea maximă de hidrogen absorbit pentru fiecare probă, a fost următoarea:  $H/M=2.240$  la 400°C,  $H/M=2.068$  la 500°C și  $H/M=1.841$  la 600°C. În conformitate cu diagrama de fază a sistemului Zr-H [73], hidrura de Zr are raportul maxim de hidurare 2, ceea ce nu este în concordanță cu datele obținute.

Rezultatele obținute din analiza calitativă de fază, utilizând difracția de raze X, pentru probele analizate sunt prezentate în Figurile 4.63. Analiza spectrelor de difracție a fost realizată cu ajutorul programului X'Pert High Score Plus, iar compușii au fost identificați cu ajutorul băncii de date ICDD PDF 4+. Acestea sunt caracterizate de vârfuri de difracție largi care scot în evidență compoziția cristalografică și arată existența unor deviații semnificative în rețeaua structurală a aliajului, deviații produse de concentrațiile diferite de hidrogen absorbit. Din analiza spectrelor de difracție se poate constata că toate probele hidurate au în compoziție mai multe faze, iar temperatura de hidurare influențează atât tipul cât și cantitatea de compuși de fază formați. Fazele de hidură evidențiate prin analizele de difracție sunt  $UH_x$  și  $ZrH_x$ , cu

diferite stoichiometri. Acestea apar împreună numai la 350°C. Peste această temperatură apare numai  $ZrH_x$ . Mai trebuie menționat faptul că la toate temperaturile de hidurare au fost identificate maxime de difracție necunoscute, acestea fiind atribuite formării unei hidruri ternare. Și totuși, o hidură ternară nu a fost identificată. Apariția unei hidruri ternare este justificată de cantitatea de hidrogen absorbită, aceasta fiind mai mare decât cantitatea de hidrogen absorbită de oricare element din componența aliajului.

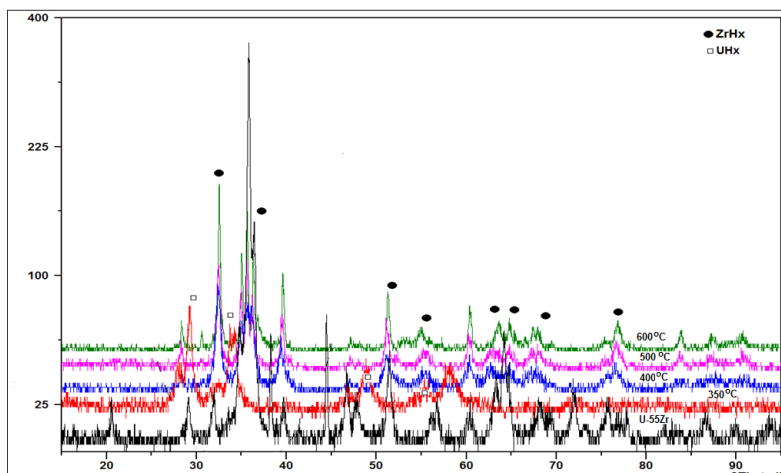


Figura 4.63: Suprapunerea spectrelor de difracție pentru aliajul U-55Zr după absorbția hidrogenului

#### 4.4. Determinarea stabilității termice a sistemului U-55Zr-H

Sistemul U-55Zr-H prezintă o mare importanță în energetica nucleară, acesta fiind parte integrată a elementului combustibil nuclear folosit în reactorii experimentali de tip TRIGA [132, 133], iar complexitatea fenomenelor asociate funcționării elementelor combustibile în reactor derivă, în primul rând, din proprietățile fizice specifice materialului combustibil.

Testele efectuate au constatat în supunerea probelor U-55Zr-H la 100 cicluri termice de încălzire/răcire în intervalul de temperatură 500÷750°C. Prin acest experiment am urmărit determinarea capacității matricii de  $ZrH_{1.6}$  de a se acomoda variațiilor de volum datorită dilatării anizotropice a uraniului. Am efectuat 100 cicluri de încălzire/răcire, prezentați în Figura 4.66, iar în Figura 4.67, am arătat variațiile de masă ale probei, variații asociate eliberării hidrogenului în timpul procesului de încălzire.

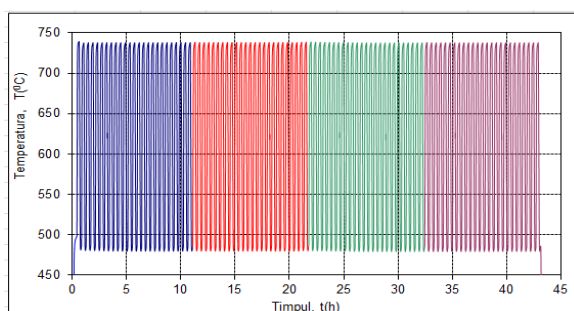


Figura 4.66: Variația temperaturii 100 cicluri termice de încălzire/răcire asupra compusului U-ZrH<sub>1.6</sub>

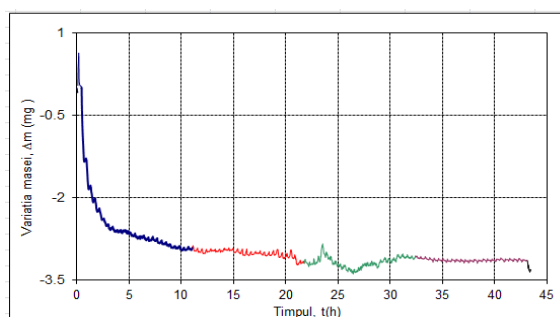


Figura 4.67: Variația masei după 100 cicluri încălzire/răcire în intervalul 500÷750 °C asupra compusului U-ZrH<sub>1.6</sub>

Evoluția morfologiei compusului U-55Zr-H poate fi urmărită în Figurile 4.69 și 4.70, figuri în care sunt prezentate aspectele morfologice ale compusului U-55Zr-H înainte și după efectuarea testelor de încălzire/răcire. Din analiza rezultatelor obținute, s-a constatat că structura probelor înainte și după efectuarea ciclurilor de încălzire/răcire constă dintr-o fază  $\alpha$ -U dispersată într-o matrice de hidură de zirconiu ( $\delta$ -ZrH<sub>1.6</sub>). Acest fapt confirmă capacitatea matricii de  $ZrH_{1.6}$  de a se acomoda variațiilor de volum datorate dilatărilor anizotropice ale uraniului.

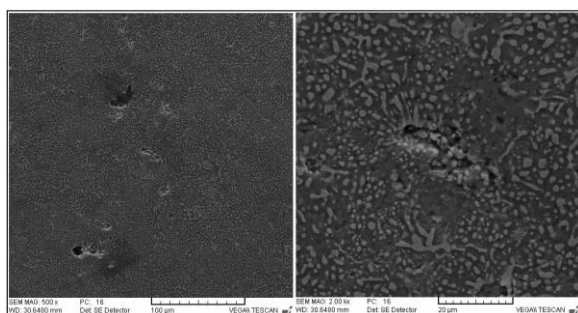


Figura 4.69: Morfologia compusului U-55Zr-H, înainte de ciclurile termice

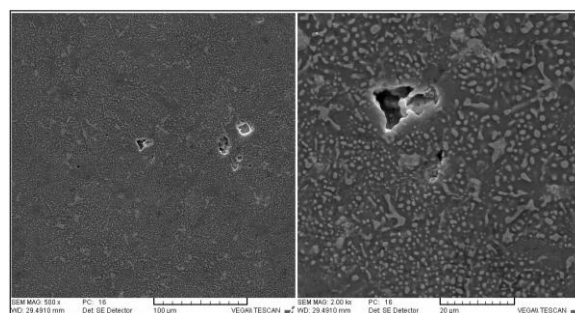


Figura 4.70: Morfologia compusului U-55Zr-H, după efectuarea a 100 cicluri termice

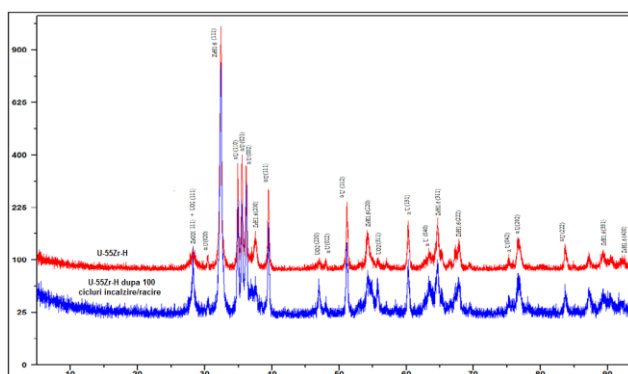


Figura 4.71: Spectrele de difracție înainte și după aplicarea a 100 cicluri termice de încălzire/răcire

Din analiza spectrelor obținute s-au identificat următoarele faze:  $\alpha$ -U cu structură ortorombică,  $\beta$ -U cu structură tetragonală, dar și  $ZrH_{1.63}$  și  $ZrH_{1.5}$ . Această observație ne permite să afirmăm că în urma testelor de încălzire/răcire nu se produc modificări substanțiale în structura sistemului U-55Zr-H. Tot din analiza spectrelor obținute s-a constatat că mai apar mici cantități de oxid, cum ar fi  $ZrO_2$  și  $UO_2$ . Acest proces nedorit de contaminare cu oxigen poate influența calitatea produsului final, conducând la stabilizarea fazei  $\alpha$  de hidură [107].

## 5. Capitolul V. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND OBTINEREA, CARACTERIZAREA ȘI ABSORBȚIA HIDROGENULUI ÎN COMPUȘI AI SISTEMULUI U-Ti

În acest capitol sunt prezentate și discutate rezultatele obținute în urma efectuării testelor experimentale de obținere, caracterizare și hidurare a aliajelor U-Ti. Am evaluat influența temperaturii de testare asupra proprietăților de absorbție a hidrogenului în aliajele U-Ti.

### 5.1. Obținerea aliajelor U-Ti

Au fost obținute două tipuri de aliaje, astfel codificate: U-Ti-(1) și U-Ti-(2). Aliajul U-Ti-(1) a fost obținut prin topire în atmosferă de He folosind cuptorul DEGUSSA, iar aliajul U-Ti-(2) a fost obținut prin topire în atmosferă de Ar prin analize termice diferențiale (ATD). Compoziția și codificarea aliajelor este prezentată în Tabelul 5.1

Tabel 5.1: Compoziția nominală a aliajelor U-Ti studiate

| Aliaj U-Ti | $m_U$<br>[g] | Conținut U |        | Conținut Ti |        |
|------------|--------------|------------|--------|-------------|--------|
|            |              | [wt.%]     | [at.%] | [wt.%]      | [at.%] |
| U-Ti-(1)*  | 15.0834      | 86.50      | 53.7   | 12.50       | 46.3   |
| U-Ti-(2)** | 8.85761      | 83.34      | 49.8   | 16.66       | 51.2   |

(1)\*Cuptor cu inducție

(2)\*\*Analize simultane TG și DTA

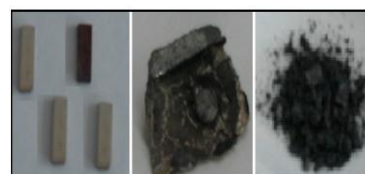


Figura 5.1: Aliajul sistemului U-Ti: a-placute de U, b-aliajul U-Ti, c-pulbere de Ti

### 5.2. Caracterizarea aliajelor sistemului U-Ti obținute prin topire în gaz inert

Aliajele U-Ti au fost caracterizate astfel:

- masurări calorimetrice de determinare a transformărilor de fază;
- difracție de raze X pentru structura cristalină;
- microscopie electronică cuplată cu spectroscopie de raze X.

Figura 5.4-a prezintă transformările de fază în aliajul U-Ti-(1), în încălzire. După cum se poate observa, aliajul U-Ti-(1) prezintă o singură transformare de fază în jurul temperaturii de 900°C. Se mai poate observa apariția unui maxim exoterm în jurul temperaturii de 200°C, asociat cu apariția unui compus al uraniului cu oxigenul. Trebuie menționat faptul că acest maxim este prezent și în proba de U, prezentată în Figura 5.4-b.

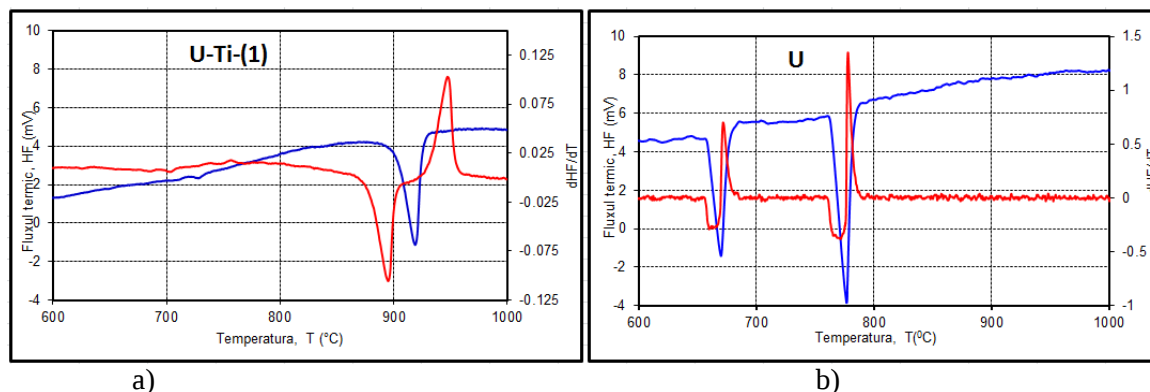


Figura 5.4: Transformări de fază: a – aliajul U-Ti-1, b – uraniul metalic

În Figurile 5.5 și 5.6 am prezentat spectrele de difracție ale aliajelor investigate, iar din analiza de fază calitativă se observă prezența fazei  $U_2Ti$  cu vârful maxim la  $2\theta=37.24$ . În aliajul U-Ti-(2) maximele de difracție ale compusului  $U_2Ti$  sunt mult mai slabe.

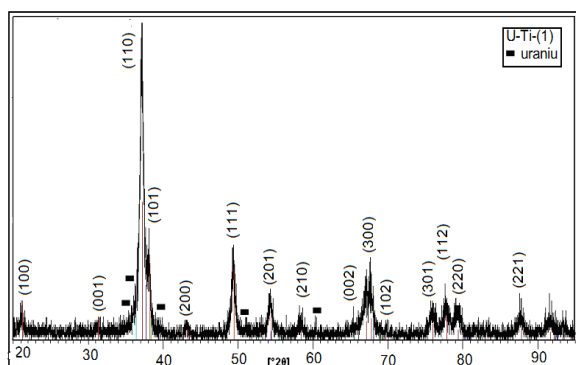


Figura 5.5: Spectrul de difracție de raze X al aliajului U-Ti-(1)- planele cristalografice pentru picurile compusului  $U_2Ti$

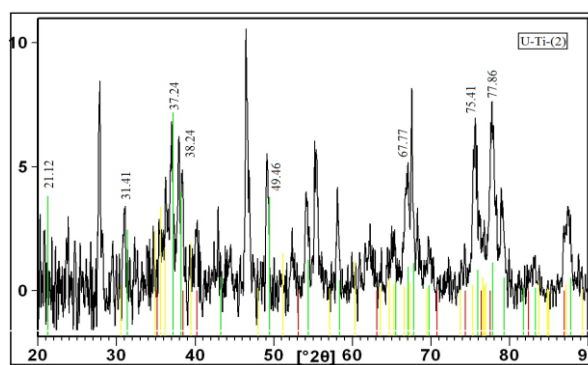


Figura 5.6: Spectrul de difracție de raze X al aliajului U-Ti-(2) cu  $2\theta$  pentru maximele compusului  $U_2Ti$

Imagini SEM, obținute prin intermediul detectorului de electroni secundari cu scintilație (SE), într-o secțiune transversală a aliajului, sunt prezentate în Figura 5.8. Se observă clar existența unui compus fragil cu o structură eterogenă formată prin interdifuzia incompletă a elementelor constituente. Acest lucru este justificat de lipsa tratamentului de omogenizare. Zona reprezentativă din aliajul U-Ti-(1), indică prezența a două faze distincte.

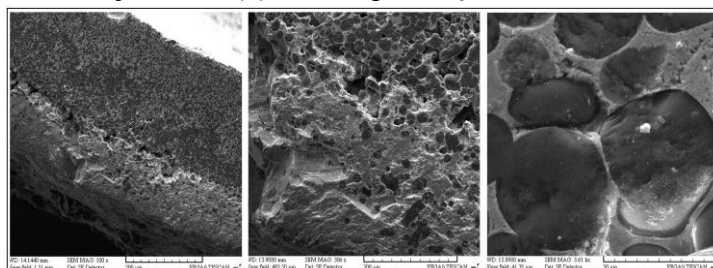


Figura 5.8: Imagini de electroni secundari (SE), U-Ti-(1)

Figura 5.12 prezintă o imagine a microstructurii aliajului U-Ti-(1), în care spectrul de fluorescență a fost procesat în punctele marcate pe imagine. Tabelul 5.5 prezintă rezultatele obținute pentru compoziția chimică din fiecare punct analizat. Spectrul, prezentat în Figura 5.13, a fost procesat cu softul Quantax Esprit 400 cu o metodă automată, fără standarde

(PB/ZAF standardless). Gradul de omogenitate al aliajului a fost confirmat de harta elementelor, prezentată în Figura 5.14. Din analiza rezultatelor obținute se poate constata existența unui aliaj eterogen format din U, Ti și compusul  $U_2Ti$ .

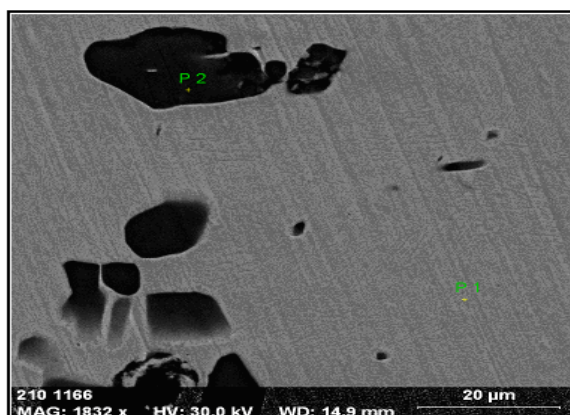


Figura 5.12: Imagine BSE; punctele în care s-a făcut examinare

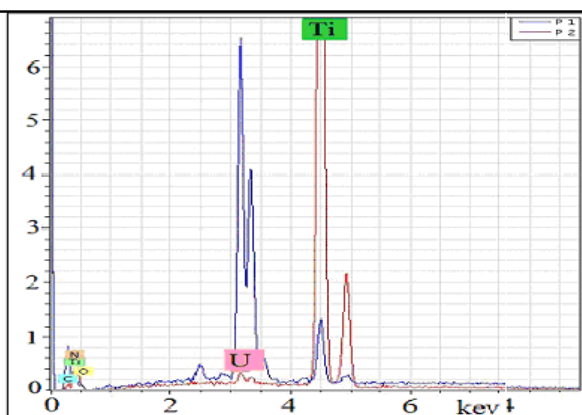


Figura 5.13: Spectrul EDS; punctele în care s-a făcut examinare

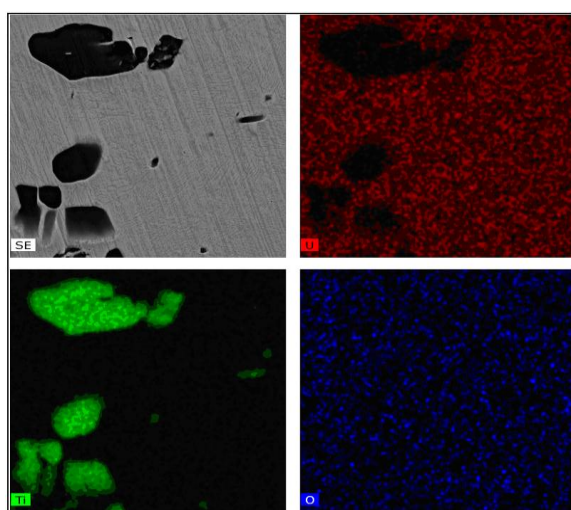


Figura 5.14: Harta elementelor, aliajul U-Ti-(1)

Tabel 5.5: Compoziția chimică în punctele din Figura 5.12

| Puncte analizate | P <sub>1</sub> , wt. % | P <sub>2</sub> , wt. % | Media, wt. % |
|------------------|------------------------|------------------------|--------------|
| Ti               | 9.36                   | 95.12                  | 73.71        |
| U                | 90.58                  | 4.81                   | 47.96        |
| O                | 0.00                   | 0.07                   | 0.035        |
| N                | 0.04                   | 0.00                   | 0.02         |
| C                | 0.02                   | 0.00                   | 0.01         |
| Total            | 100                    | 100.00                 | 100          |

Conform Tabelului 5.5, regiunile deschise conțin o cantitate mare de uraniu, iar cele închise conțin o cantitate mare de Ti. Ținând cont că în obținerea aliajului s-a folosit un creuzet de grafit se observă apariția impurităților: O, N, C, etc.

### 5.3. Interacțiunea hidrogenului cu aliaje ale sistemului U-Ti

În acest subcapitol sunt prezentate rezultatele obținute în urma testelor de absorbție a hidrogenului în aliajele sistemului U-Ti, utilizând metoda termogravimetrică, la presiune constantă. S-a utilizat termoanalizorul Setsys Evolution 24, în varianta TG, urmărindu-se un control cât mai riguros al concentrației de hidrogen absorbit, prin monitorizarea continuă a creșterilor de masă.

Programul de măsurători elaborat a avut în vedere determinarea mecanismului de hidrurare, a capacității de absorbție și a energiei de activare necesară hidrurării aliajelor U-Ti în următoarele condiții:

- absorbția hidrogenului în aliajul U-Ti-(1), metoda izotermă, la temperaturi diferite;
- absorbția hidrogenului în aliajul U-Ti-(2), metoda izotermă, la temperaturi diferite.

#### 5.3.2. Interacțiunea hidrogenului cu aliajul U-Ti-(1)

Pentru a analiza influența temperaturii asupra mecanismului de hidrurare a aliajului U-Ti-(1) s-au efectuat teste de hidrurare izotermă, la temperaturi diferite. Temperaturile selectate au fost 350, 400, 500 și 600°C. Probele au fost încălzite în argon (20ml/min) până la temperatura de testare, cu 20°C/min, iar după hidrurare au fost răcite la temperatura camerei în condiții similare încălzirii. Date legate de probe și condițiile de testare sunt prezentate în Tabelul 5.8.

Tabelul 5.8: Date privind hidrurarea aliajului U-Ti-(1) la diverse temperaturi

| Proba     | Masa inițială, m (g) | Temperatura, T (°C) | Timpul de reacție (h) | Variația masei, $\Delta m$ (mg) |
|-----------|----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------------------|
| UTi-1-(1) | 1.37884              | 350                 | 24                    | 11.961                          |
| UTi-2-(1) | 1.44949              | 400                 | 21                    | 8.2560                          |
| UTi-3-(1) | 1.92120              | 500                 | 96                    | 10.435                          |
| UTi-4-(1) | 1.27315              | 600                 | 48                    | 6.6170                          |

Evoluția absorbției hidrogenului în aliajul U-Ti-(1) este prezentată în *Figura 5.19*. Din analiza curbelor TG se pot observa creșteri de masă pe toată durata procesului de hidurare și o comportare diferită a probelor de unde rezultă clar că procesul de hidurare este influențat de temperatură. Progresul absorbției hidrogenului a fost continuu înregistrat pentru toate temperaturile de testare. Curbele TG prezintă schimbările de masă și scot în evidență creșterea masei probelor, iar modificările distincte care apar în timpul procesului de absorbție a hidrogenului devin vizibile folosind derivata termogravimetrică (dm/dt).

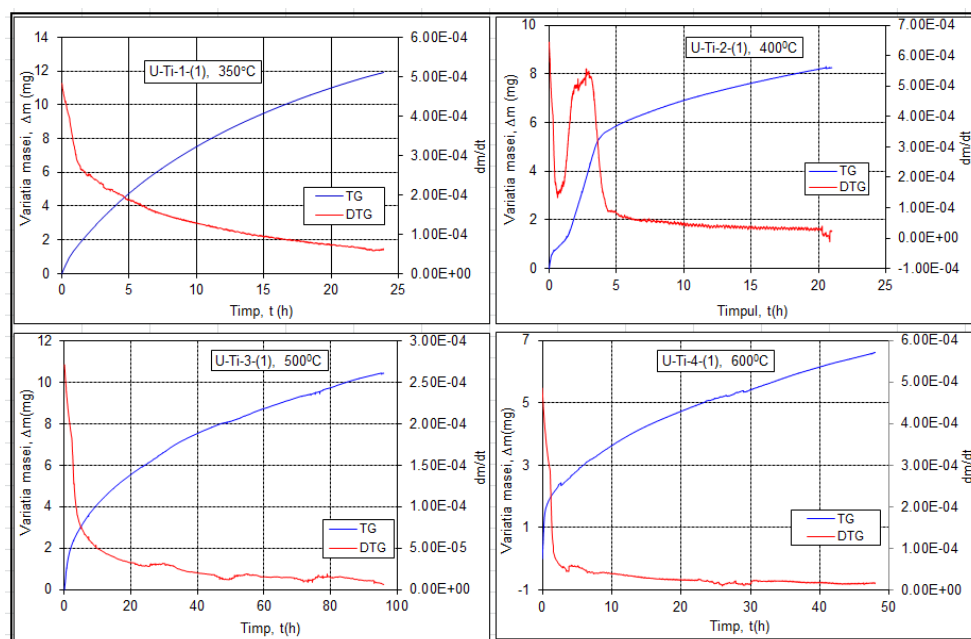


Figura 5.19: Curbele de absorbție a hidrogenului în U-Ti-(1) la diferite temperaturi și derivatele termogravimetrice corespunzătoare

Deoarece probele investigate au masa inițială diferită, pentru o mai bună comparare a curbelor de absorbție s-a folosit gradul de conversie. La baza determinării factorului de conversie au stat datele obținute privind creșterile de masă. Variația factorului de conversie ( $\alpha$ ) și a vitezei de reacție ( $d\alpha/dt$ ) sunt prezentate în *Figurile 5.21 și 5.22*.

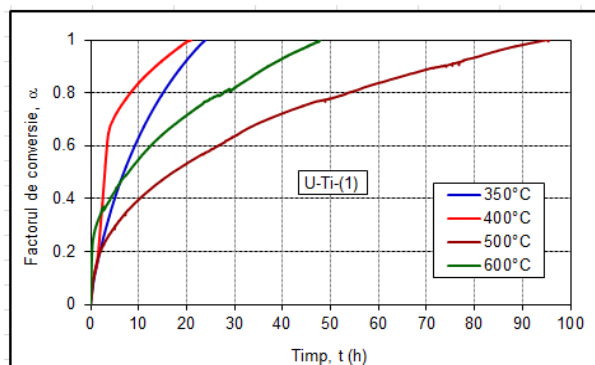


Figura 5.21: Variația factorului de conversie corespunzător izotermelor de hidurare

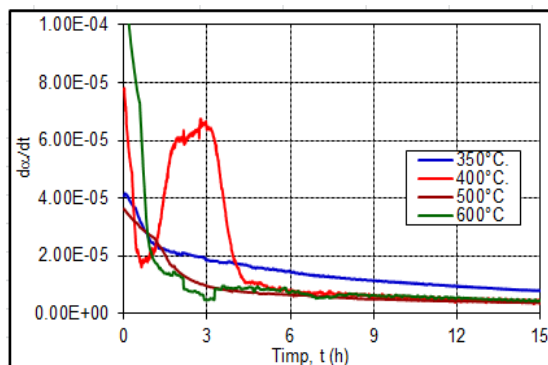


Figura 5.22: Variația vitezei de reacție,  $d\alpha/dt$ , corespunzătoare izotermelor de hidurare

Cinetica și mecanismul reacției de hidurare sunt determinate prin liniarizarea variației factorului de conversie sau fracției reactante,  $\alpha(t)$ , cu diferite legi de variație din care se obțin etapele care limitează viteza de reacție. Din analiza rezultatelor obținute în Figura 5.22 se constată că viteza de reacție inițială scade pentru toate temperaturile de testare, având valoarea cea mai mică la 500°C și valoarea cea mai mare la 600°C. Urmărind evoluția vitezei de reacție în timp se observă că probele hidurate la 350, 500 și 600°C au doar două etape de hidurare. Proba hidurată la 400°C indică prezența tuturor etapelor de hidurare.

Energia de activare necesară desfășurării procesului de absorbție a hidrogenului a fost calculată prin identificarea constantelor de viteză sau a coeficienților cinetici la temperaturile la care s-au realizat testele de absorbție. Pentru evaluarea constantelor de viteză sau a coeficienților cinetici  $k$ , au fost liniarizate curbele experimentale obținute. Astfel, am dedus valoarea coeficienților cinetici pentru fiecare temperatură la care a fost realizată hidurarea. Rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 5.25, iar valorile constantelor de viteză sunt prezentate în Tabelul 5.9.

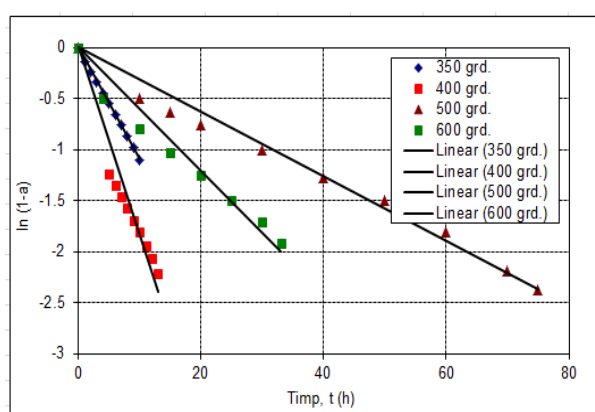


Figura 5.25: Variația  $\ln(1-\alpha)$  vs.  $t$  la toate temperaturile de testare, etapa II de hidurare

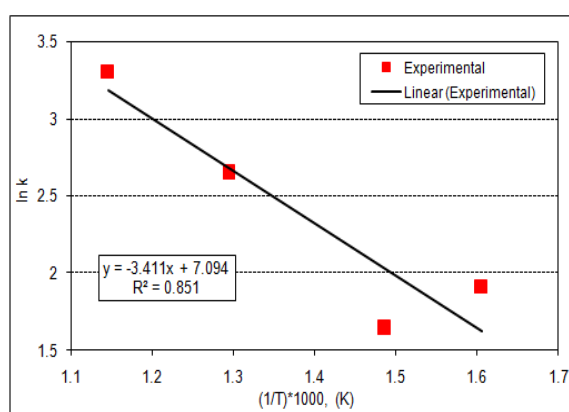


Figura 5.26: Plotarea Arrhenius –  $\ln k(T)$  vs.  $1/T$  la toate temperaturile de testare, etapa II

Dependența constantelor de viteză de temperatură este dată de ecuația lui Arrhenius care arată dependența exponențială a constantei de viteză  $k$  de temperatură. Pentru o reacție a cărei cinetică se supune acestei ecuații, reprezentarea  $\ln k$  vs.  $1/T$  oferă o dreaptă, iar panta acestei drepte poate fi folosită pentru determinarea energiei de activare. Reprezentanțele ecuației lui Arrhenius ale coeficienților cinetici obținuți pe porțiunile ascendente ale curbelor de variație a gradului de conversie pentru hidurările efectuate sunt prezentate în Figura 5.26, iar valoarea energiei de activare obținută este de 28 KJ/mol.

Tabelul 5.9: Valoarea coeficienților cinetici determinați

| Proba     | T (°C) | $\Delta m_{\max}$ (mg) | Domeniul (h) |      | Coef.cinetic $k \times 10^{-4} (s^{-1})$ | Coeficientul de determinare, $R^2$ |
|-----------|--------|------------------------|--------------|------|------------------------------------------|------------------------------------|
| UTi-1-(1) | 350    | 11.9264                | Et. II       | 0÷15 | 0.1475                                   | 0.999                              |
| UTi-2-(1) | 400    | 8.2563                 | Et. I        | 1÷4  | 0.3597                                   | 0.980                              |
|           |        |                        | Et. II       | 5÷15 | 0.1941                                   | 0.993                              |
| UTi-3-(1) | 500    | 10.4351                | Et. II       | 0-75 | 0.0707                                   | 0.997                              |
| UTi-4-(1) | 600    | 6.6169                 | Et.II        | 0-33 | 0.0366                                   | 0.996                              |

Pentru a studia efectul absorbției hidrogenului asupra morfologiei probelor, aliajele U-Ti-(1), au fost investigate prin microscopie electronică de baleiaj, modul SE. Imaginile obținute prezintă diferențe semnificative. Acest lucru este posibil din cauza temperaturii la care a avut loc procesul, conducând la niveluri diferite de stres intern.

Evoluția morfologiei probelor din U-Ti-(1) cu temperatura de testare, după expunerea diferită în atmosferă de hidrogen, este prezentată în Figura 5.27.

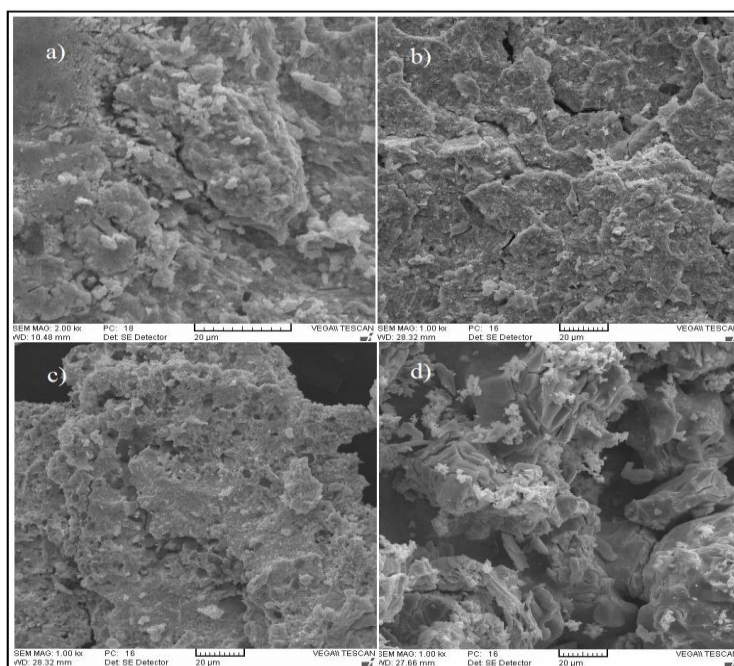


Figura 5.27: Aspectele morfologice ale aliajului U-Ti-(1): a) 350 °C, b) 400 °C, c) 500 °C, d) 600 °C

Din analiza rezultatelor obținute, se poate observa existența unor fisuri secundare în toate direcțiile ceea ce sugerează prezența unor tensiuni interne în rețeaua cristalină. În ceea ce privește rezistența la pulverizare, proba hidrurată la 350° a fost cea mai rezistentă. Toate specișenele sunt formate din mai multe faze asociate lucru remarcant din tonalitățile diferite care pot fi atribuite astfel [76]: alb-U, gri-hidrura ternară și negru-TiH<sub>x</sub>. Rezistența la pulverizare pe probele hidrurate este considerată a avea legătură cu structura cristalină a hidrurii ternare formate UTi<sub>n</sub>H<sub>m</sub>. Hidrura ternară are o structură de tip MgCu<sub>2</sub>.

Compoziția de fază a fost determinată prin difracție de raze X, iar spectrele au fost înregistrate în domeniul 20÷90 grade în 2θ, cu un pas de 0.02 grade, timpul de înregistrare pe pas fiind de 5s. Rezultatele obținute din analiza calitativă de fază prin tehnica difracției de raze X pentru probele analizate sunt prezentate în Figurile 5.28.

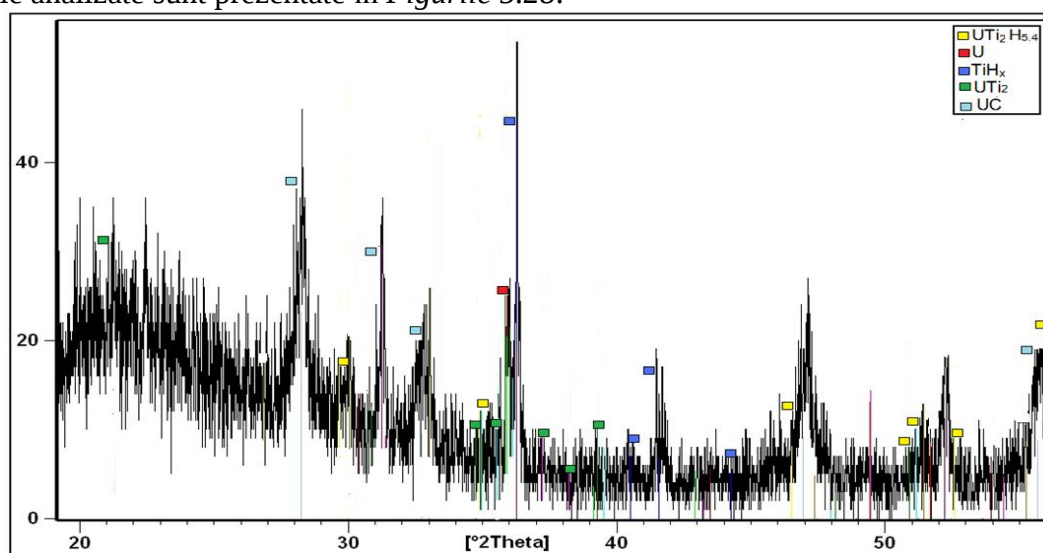


Figura 5.28: Spectrele de difracție ale aliajului U-Ti-(1) hidrurat la 600 °C

Spectrele de difracție analizate nu prezintă vârfuri care să poată fi atribuite hidrurii de uraniu, dar apar vârfuri majore ce indică prezența hidrurii de titan. În plus apar picuri necunoscute, atribuite cel mai probabil formării unei hidruri ternare, care poate fi formată ca o singură fază. Compusul UTi<sub>2</sub>H<sub>4.5</sub>, a fost evidențiat clar în hidrurarea izotermă la 600°C.

### 5.3.3. Interacțiunea hidrogenului cu aliajul U-Ti-(2)

În această secțiune sunt prezentate datele care pun în evidență influența temperaturii și a duratei tratamentului, asupra comportării la hidurare a probelor din aliajul U-Ti-(2). Temperaturile selectate sunt cuprinse în intervalul 300÷650°C, iar datele experimentale și condițiile de testare sunt prezentate în Tabelul 5.13. Probele au fost încălzite în argon (20ml/min) la o viteză de încălzire de 30°C/min până la temperatura de testare. După hidurare au fost răcite la temperatura camerei în condiții similare încălzirii.

Curbele termogravimetrice sunt prezentate în Figura 5.30. Din analiza curbelor termogravimetrice, corespunzătoare izotermelor de hidurare, se poate observa că proba hidurată la 500°C timp de 1h a avut cea mai bună absorbție. La toate cele șase temperaturi investigate, viteza de reacție scade pe toată perioada de testare. Aceste rezultate indică absența perioadei de inducție și a primei etape de hidurare pentru toate probele, iar perioada de atingere a stării de echilibru scade odată cu creșterea temperaturii. Și în cazul acestor probe se observă că hidurarea este lentă, cantitatea de hidrogen absorbită fiind destul de mică.

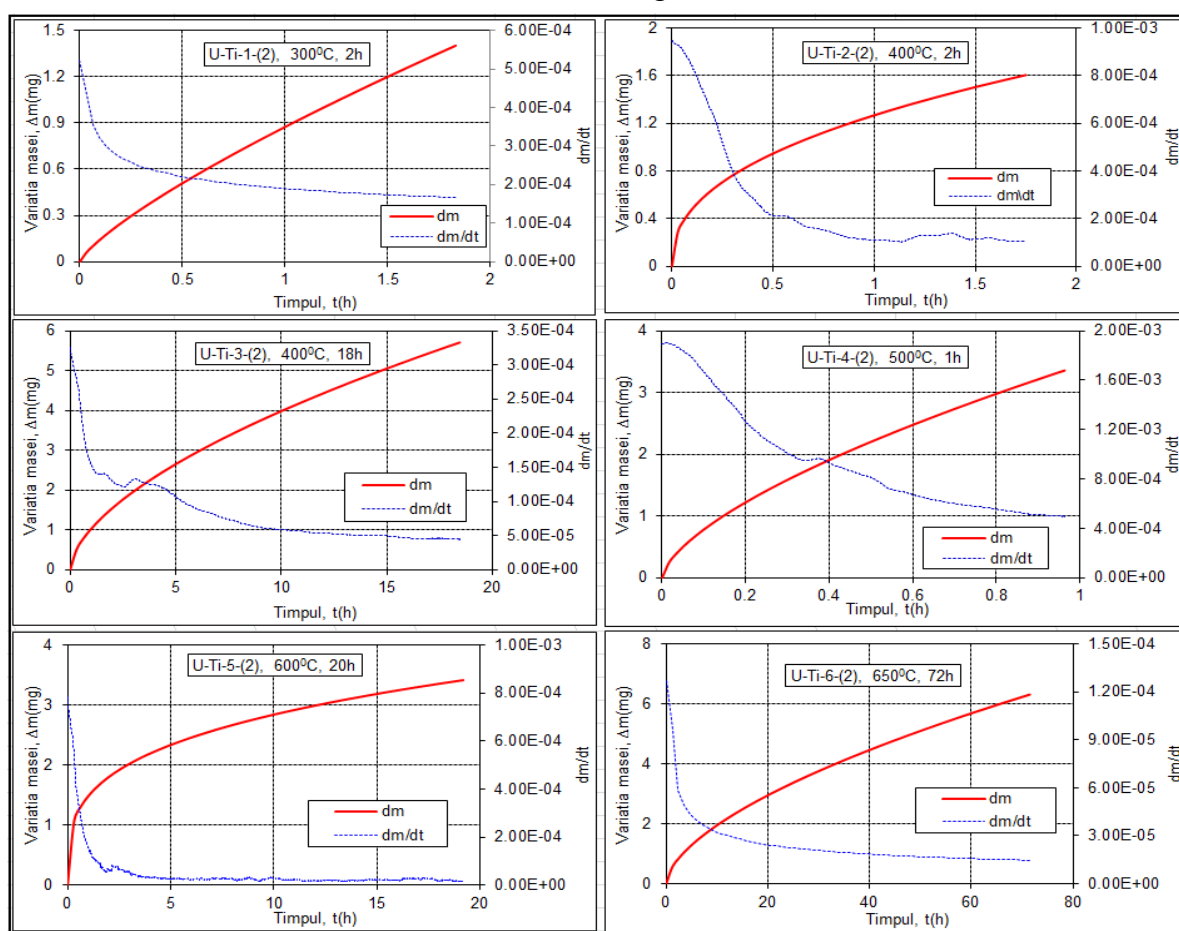


Figura 5.30: Variația masică corespunzătoare izotermelor de hidurare a aliajului U-Ti-(2)

## 6. Capitolul VI – CONCLUZII GENERALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI PERSPECTIVE

Numeroase cercetări privind energia viitorului au condus, în ultimii ani, la preocupări majore în domeniul energiilor regenerabile, corelate cu dezvoltarea „economiei hidrogenului”. „Economia hidrogenului” reprezintă totalitatea infrastructurilor energetice la nivelele naționale și internaționale care au ca sursă energetică primară hidrogenul [19]. Utilizarea hidrogenului ca „vector energetic” prezintă numeroase avantaje, însă implică numeroase obstacole științifice și tehnice, mai ales în ceea ce privește stocarea acestuia pentru o utilizare ulterioară.

În această lucrare sunt prezentate realizările științifice efectuate în cadrul studiilor doctorale. Acestea au avut ca obiectiv efectuarea de studii și cercetări experimentale privind stocarea izotopilor de hidrogen sub formă de hidrură metalică în scopul promovării de noi materiale de stocare și dezvoltării unor tehnologii capabile să conducă la sisteme de hidruri cu proprietăți de stocare superioare. Promovarea cercetărilor privind dezvoltarea metodelor de stocare reversibilă a izotopilor de hidrogen este în stransă legătură cu necesitatea diversificării surselor de energie și cu interesul pe care Comunitatea Europeană îl acordă cercetărilor legate de securitatea nucleară și managementul deșeurilor radioactive. Deși un număr extrem de mare de materiale au fost analizate în scopul folosirii lor ca materiale de stocare, evoluția acestor materiale într-un sistem de stocare pe deplin funcțional, încă necesită mulți ani de cercetare și dezvoltare. Pentru realizarea tezei de doctorat au fost sintetizate aliaje ale sistemului U-Zr și U-Ti folosind metoda metalurgiei pulberilor, respectiv topire în atmosferă de gaz inert. Prin analizele și investigațiile făcute asupra materialelor obținute s-a realizat caracterizarea lor din punct de vedere structural, compozițional și morfologic. Pentru investigații s-au folosit tehnici de difracție de raze X, microscopie electronica SEM, analize EDS și DSC. Proprietățile de absorbție a hidrogenului, în aceste materiale, au fost determinate, în condiții izoterme, folosind metoda termogravimetrică TG la presiune constantă. Temperaturile de testare au fost cuprinse în intervalul 350÷600°C. Pentru aliajele studiate s-a stabilit mecanismul de absorbție a hidrogenului, concentrația de hidrogen absorbit, gradul de dezintegrare a materialelor studiate în urma absorbției hidrogenului precum și apariția hidrurilor ternare.

Concluziile proprii aduse în domeniul cercetării aliajelor pe bază de aliaje U-Zr, cu conținut diferit de Zr sunt următoarele:

- Au fost obținute 5 tipuri de aliaje U-xZr (x=11, 25, 35, 55 și 70wt.%Zr) folosind metoda metalurgiei pulberilor;
- Densitatea aliajelor obținute, scade odată cu creșterea conținutului de Zr, urmând o lege polinomială, fapt justificat de diferența mare între densitățile celor două elemente componente ale aliajului;
- Fiecare aliaj prezintă două transformări de fază, cu excepția aliajul U-55Zr care are o singură transformare de fază;
- Nu există o solubilitate totală a Zr în U. După sinterizare, aliajele U-xZr au în componență U, Zr,  $\delta$ -UZr<sub>2</sub> și compusul UZr cu diferite stoichiometri. Această diferență în structura de faze este legată de concentrațiile diferite de Zr, de numărul atomic al elementelor aliate, dar și de diferența între razele atomice a celor două elemente;
- Toate aliajele prezintă o structură eterogenă, cu interdifuzii între cei doi constituenți (uraniu și zirconiu), dar și prezența unor faze secundare care scot în evidență prezența uraniului și a zirconiului;
- Prezența porilor, fie din cauza H care nu a fost eliminat în totalitate în timpul sinterizării, fie din cauza condițiilor de presare a pulberilor;
- Absorbția hidrogenului este lentă și este influențată de concentrația de Zr și de temperatura de testare;
- Capacitatea de hidurare, determinată prin cântărirea probelor înainte și după hidurare, este mai mare decât capacitatea de hidurare a elementelor componente, U și Zr. Astfel s-au obținut valori ale raportului de hidurare, H/M=6 comparativ cu valorile 3, respectiv 2 care aparțin uraniului, respectiv zirconiului;
- Aliajele U-Zr cu conținut de Zr mai mic de 25%, hidurate la 350°C, s-au dezintegrat și s-au transformat în pulbere; aliajele cu conținut mai mare Zr, hidurate la 350°C, nu s-au dezintegrat, dar prezintă fisuri secundare în toate direcțiile ceea ce sugerează prezența unor tensiuni în rețeaua cristalină, apărute în timpul absorbției hidrogenului; aliajul U-55Zr, hidurat la temperaturi diferite cuprinse în intervalul 350÷600°C, nu s-a dezintegrat în timpul procesului de absorbție a hidrogenului;
- Prezența fisurilor secundare în toate direcțiile sugerează prezența unor tensiuni interne ridicate în rețeaua cristalină. Aceste fisuri sunt mai largi în interiorul regiunilor închise la culoare, care reprezintă un compus al uraniului cu zirconiu cu număr atomic mai mic decât restul matricei. Hidrogenul este absorbit în cantitate mai mare în acest compus și este posibil ca acesta să-și schimbe rețeaua cristalină prin hidurare;

➤ Prin alierea uraniului cu Zr au fost limitate fenomenele de piroforicitate și pulverizarea. În plus, s-a demonstrat că aceste fenomene sunt reduse odată cu creșterea conținutului de element de aliere;

➤ Nu s-a evidențiat clar o hidrură ternară, dar s-au evidențiat vârfuri de difracție necunoscute ce pot fi atribuite hidrurilor ternare. Pentru aliajele sistemului U-Zr, hidrurate sub 400°C, hidrura ternară poate fi un amestec de  $UH_x$  și  $ZrH_x$ . Peste această temperatură hidrura ternară poate fi o mixtură de U și  $ZrH_x$ ;

Studiile experimentale privind obținerea, caracterizarea și hidrurarea aliajelor U-Ti au condus la următoarele concluzii:

➤ Aliajul U-Ti a fost obținut prin metoda topirii în atmosferă de gaz inert. Spre deosebire de metoda metalurgiei pulberilor unde toate etapele de obținere a aliajului U-Zr au fost realizate în atmosfera controlată de Ar, manevrarea materiilor prime și a aliajului U-Ti a fost făcută în atmosferă necontrolată. Acest lucru a condus la obținerea unui aliaj de puritate scăzută, din cauza contaminării cu oxigen;

➤ Transformările de fază, obținute prin analize de calorimetrie diferențială, au scos în evidență existența unei singure transformări de fază, în jurul temperaturii de 900°C, în încălzire. Această temperatură este apropiată ca valoare de temperatura la care are loc difuzivitatea maximă a Ti în U, potrivit datelor din literatura de specialitate;

➤ Apariția compusului intermetalic  $U_2Ti$ , cu maximul de difracție la unghiul  $2\theta=37.24$ , ca fază majoră numai pentru aliajul U-Ti-(1). În aliajul U-Ti-(2) maximele de difracție ale compusului  $U_2Ti$  sunt mult mai slabe;

➤ Gradul de omogenitate al aliajului U-Ti-(1), determinat prin analiza compoziției aliajului în diferite poziții morfologice, indică o compoziție chimică apropiată de valorile de referință, dar și prezența unor impurități;

➤ Aliajele sunt fragile și au o structură eterogenă formată prin difuzia incompletă a elementelor. Conform datelor din literatura de specialitate, aliajele uraniului necesită tratamente de omogenizare de lungă durată;

➤ Capacitate mică de hidurare, acest lucru fiind atribuit atât metodei de hidurare cât și metodei de obținere a aliajului;

➤ Comportarea aliajelor U-Ti-(1) la hidurare, folosind temperaturi diferite, este diferită și confirmă ideea că temperatura influențează procesul de absorbție a hidrogenului;

➤ Prezența impurităților în acest aliaj a avut ca urmare încetinirea procesului de hidurare. Astfel, s-a observat că niciuna din probele investigate nu a ajuns la saturație, deși perioada de hidurare a fost diferită;

➤ Referitor la etapele de hidurare s-a constatat în timpul absorbției hidrogenului la 350, 500 și 600°C nu apare perioada de inducție și nici etapa de nucleație și creștere a hidrurii. Acest lucru a fost dovedit din analiza variației vitezei de reacție;

➤ Diferitele etape de formare a hidrurii au fost identificate, iar rezultatele analizelor au fost folosite pentru determinarea energiei de activare și identificarea mecanismului de formare a hidrurii folosind curbele ecuației Arrhenius;

➤ Aspectele privind morfologia probelor după hidurare au demonstrat că și în cazul aliajului U-Ti prezența elementului de aliere poate elimina total sau parțial fenomenul de pulverizare. În toate cazurile analizate chiar dacă aliajul nu s-a dezintegrat în timpul hidrurării, el prezintă fisuri în toate direcțiile;

➤ Analizele XRD efectuate pe probele U-Ti-(1), după hidurare, indică prezența clară a unei hidruri ternare,  $UTi_2H_{4.5}$ .

Originalitatea tezei de doctorat constă în aplicarea celor mai noi concepte din domeniu și utilizarea celor mai recente studii existente la nivel european și internațional. De asemenea, subliniez faptul că modul de abordare a proprietăților de absorbție a hidrogenului în aceste tipuri de aliaje este o noutate în România. În România nu a mai existat până în prezent o teză de doctorat cu acest subiect, legat de obținerea aliajelor sistemelor U-Zr și U-Ti și de studiul interacțiilor lor cu izotopii hidrogenului prin metoda termogravimetrică la presiune constantă. Alte contribuții proprii, care vin să completeze datele din literatura de specialitate privind absorbția hidrogenului în aliaje ale sistemelor U-Zr și U-Ti, sunt următoarele:

- Abordare teoretică, practică și tehnologică a sintezei și procesării materialelor pe bază de uraniu metalic sărăcit;
- Realizarea unui studiu bibliografic în ceea ce privește metodele actuale de îmbunătățire a proprietăților de absorbție a hidrogenului în uraniu metalic sărăcit prin alierea acestuia cu alte elemente;
- Stabilirea metodelor pentru sinteza și procesarea materialelor pe bază de uraniu metalic sărăcit, utilizând materiile prime și echipamentele din dotarea Institutului de Cercetări Nucleare-Pitești, prin utilizarea unor instalații experimentale de laborator;
- Obținerea informațiilor privind structura și compoziția de fază urmărind corelarea compoziție chimică-metodă de sinteză-structură în scopul îmbunătățirii procesului tehnologic (materii prime, omogenizare, temperatura de sinterizare, etc.);
- Obținerea compușilor intermetalici,  $\text{UZr}_2$  și  $\text{U}_2\text{T}$  prin folosirea metodelor proprii de sinteză a aliajelor;
- Folosirea unei metode mai puțin utilizată în absorbția hidrogenului, metoda termogravimetrică la presiune constantă;
- Obținerea unor rezultate pe domeniul stocării izotopilor de hidrogen care să permită integrarea cercetării din Institutul de Cercetări Nucleare-Pitești în aria tematică a Uniunii Europene;

Cercetarea experimentală în domeniul materialelor metalice utilizate în stocarea izotopilor de hidrogen, generează o gamă largă de posibilități de utilizare a acestora precum și dezvoltarea unor metode de obținere mai eficiente și competitive. Caracteristicile structurale ale unui material metalic ce pot fi controlate prin metode corespunzătoare de procesare, aliere și tratament termic, se referă la compoziția chimică, distribuția și forma compoziției fazale și multe altele, așadar putem spune că stabilitatea microstructurală a materialelor rămâne în continuare o temă pentru analize și dezbateri. Rezultatele obținute în această lucrare furnizează date importante legate de obținerea aliajelor uraniului metalic sărăcit și de absorbția hidrogenului în aceste aliaje. Există, totuși nevoia de cercetare și dezvoltare suplimentară cu privire la aceste aliaje înainte de folosirea lor în aplicațiile practice, cercetări ce pot fi pe deplin realizate.

Din concluziile prezentate, o serie de aspecte trebuie investigate în continuare, inclusiv înțelegerea în profunzime a sistemelor actuale și dezvoltarea de noi sisteme de absorbție a hidrogenului. Rezultatele obținute trebuie considerate ca fiind preliminare, un punct de pornire în analizele viitoare. Prin urmare, apreciez necesitatea continuării acestor tipuri de analize pentru obținerea de informații mai cuprinzătoare.

În urma studiilor teoretice și a încercărilor experimentale efectuate precum și a rezultatelor obținute, pentru cercetări viitoare consider următoarele direcții:

- ✚ Efectuarea testelor de absorbție a hidrogenului la temperaturi sub  $350^\circ\text{C}$ ;
- ✚ Determinarea cineticii reacției de hidurare în condiții neizoterme pe aliajele U-Zr și U-Ti;
- ✚ Utilizarea altor metode care oferă mai bună înțelegere a procesului de hidurare, cum ar fi difracția cu neutroni;
- ✚ Utilizarea microscopiei electronice de transmisie (TEM) care ar permite examinarea efectelor microstructurale ale absorbției/desorbției hidrogenului în aceste aliaje;
- ✚ Aplicarea unor metode de îmbunătățire a omogenității aliajelor;
- ✚ Teste experimentale în scopul determinării capacității de absorbție și stabilității hidrurilor după un număr cât mai mare de cicluri de absorbție/desorbție a hidrogenului;
- ✚ Studiul efectului altor elemente de aliere asupra proprietăților de hidurare a uraniului;

## **BLIOGRAFIE SELECTIVĂ**

- [1] US Energy Information Administration, Report No.:DOE/EIA-0484, 2009.
- [2] S. Ikeda, N. Kuriyama and T. Kiyobayashi, Simultaneous determination of ammonia emission and hydrogen capacity variation during the cyclic testing for LiNH<sub>2</sub>–LiH hydrogen storage system, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, pp. 6201-6204, 2008.
- [3] L. Schlapbach and A. Züttel, Hydrogen-storage materials for mobile applications, *Nature*, vol. 414, pp. 353-358, 2001.
- [4] S. Sherif, N. Zeytinoglu and T. Veziroglu, Liquid hydrogen potential, problems and a proposed research program, *International Journal of Hydrogen Energy*, 22, pp. 683-688, 1997.
- [6] Sanjay Kumar, Studies on hydrogen interaction with vanadium and vanadium aluminium alloys, PhD Thesis, Homi Bhabha National Institute, 2012.
- [7] Sanjay Kumar and N Krishnamurthy, *Fusion Engineering and Design*; 87, pp. 509–14, 2012.
- [10] T. Veziroglu, F. Barbir, Initiation of hydrogen energy system in developing countries, *International Journal of Hydrogen Energy*, 17(7), pp. 527-538, 1992.
- [11] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim et.al. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, pp. 1121–1140, 2007.
- [12] V.A. Goltsov, T.N.Veziroglu, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, pp. 153-159, 2006.
- [14] Annemieke W. C. Van den Berg and Carlos Otero Arean, Materials for hydrogen storage: current research trends and perspectives, *Chemical Communication*, pp. 668-681, 2008.
- [15] Züttel A., *Hydrogen Storage Methods. Naturwissenschaften*, 91(4): pp. 157-172, 2004.
- [16] Züttel A., *Materials for Hydrogen Storage, Materials Today*, 6(9): pp. 24-33, 2003.
- [17] Li Zho, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 9, pp. 395–408, 2005.
- [31] T. Graham, On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 156, 399–439, 1866
- [32] George G. Libowitz, Herbert F. Hayes, Thomas R. P. Gibb, *The System Zirconium–Nickel and Hydrogen*, *J. Phys. Chem.*, 62 (1), pp 76–79, 1958.
- [57] T. Yamamoto, S. Tanaka, M. Yamawaki, *J. Nucl. Mater.*, 170, 140–146, 1990.
- [58] T. Yamamoto, T. Yoneoka, S. Kokubo, M. Yamawaki, *Fusion Eng. Des.*, 7, 363–367, 1989.
- [61] K. Asada, K. Ono, K. Yamaguchi, T. Yamamoto, A. Maekawa, S. Oe, M. Yamawaki, *J. Alloys Compd.*, 231, 780–784, 1995.
- [62] Ram Avtar Jat, S.G. Sawant, M.B. Rajan, J.R. Dhanuskar S.C.Parida, Hydrogen isotope effect on storage behaviour of U<sub>2</sub>Ti and UZr<sub>2.3</sub>, *Journal of Nuclear Materials*, 443, 316-320, 2013.
- [68] William M. Mueller, James P. Blackledge, George G. Libowitz, *Metal Hydrides*, Academic Press, New York and London, 1968.
- [71] Hugo Ricardo, Bruno Morante, Paulo Suzuki, Kinetics of Thermal Decomposition of Titanium Hydride Powder Using in situ High-temperature X-ray Diffraction, *Materials Research*, Vol. 8, No. 3, 293-297, 2005.
- [73] K.A. Terani, M. Balooch, D. Wongsawaeng, S. Jaiyen, and D.R. Olander, The kinetics of hydrogen desorption from and adsorption on zirconium hydride, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 397, №1-3, p. 61-68, 2010.
- [74] Johan Olofsson, *Ab Initio Modelling of Zirconium Hydrides*, Master Thesis, 2011.
- [75] T.P. Chernyayeva, A.V. Ostapov, *Hydrogen In Zirconium, Nuclear Fuel Cycle* Science and Technology Establishment NSC KIPT, Kharkov, Ukraine, 2013.
- [76] Maobing Shuai, Yongjun Su, Zhenhong Wang, Pengji Zhao, Juesheng Zou, Sheng Wu Hydrogen absorption–desorption properties of UZr<sub>0.29</sub> alloy, *Journal of Nuclear Materials* Volume 301, Issues 2–3, Pages 203–209, 2002.
- [77] Takuya Yamamoto, Hideo Kayano and Michio Yamawaki, *New Ternary hydride Formation in U-Ti-H System*, 1991.
- [78] Michio Yamawaki, Takuya Yamamoto, Yuji Arita, *Hydriding properties of uranium alloys for purpose of searching for new hydrogen storage materials*, *Nuclear Science and Techniques* 26, S10312, 2015.
- [105] I. Furtuna, Obținerea baghetelor combustibile de U-Zr cu diferite microstructuri pentru fabricarea elementelor combustibile tip TRIGA-LEU, RAAN-SCN, 2011.
- [107] L. Dumitrache, I. Furtună, D. Doanță, M. Deaconu, Control of oxygen impurification during TRIGA fuel manufacturing, Pitesti, Romania, 2003.

- [121] Bong-Sang Lee, Choon-Ho Cho, Won-Seok Park and Chong-Tak Lee, A Study on Dispersion Type (U-10wt%Zr)-Zr Fuels and alloy Type U-Zr Fuels.
- [132] M. T. Simnad, "The U-ZrHx alloy: its properties and use in TRIGA fuel", E-117-833, GA Technologies, Inc., San Diego, CA, February 1980.
- [133] Wallace, W. P., M. T. Simnad, and B. Turovlin, "Fabrication and Properties of U-Zr Hydride Fuel Elements for TRIGA Reactors", Nucl. Metallurgy, 5-49, 1958.
- [136] S.C. Parida, Ram Avtar Jat, M.B. Rajan, S.G. Kulkarni and Ziley Singh Chaudhary, U-Ti alloy as a promising storage material for hydrogen isotopes, Journal BARC Newsletter, ISSN 0976-2108, no. 317, pp. 39-44, 2010.
- [139] G. Huang, X.H. Cao, X.G. Long, B.F. Yang, W.K. Liu, Studies on the Characteristic of Titanium-Tritium Reaction, Journal of Fusion Energy, vol. 26, pp. 307-312, 2007.